

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**REVALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ PARA
LA ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO EN
SOLUCIÓN ACUOSA**

Por

ANDRÉS IVÁN PÉREZ BRIONES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en Procesos
Sustentables**

Julio, 2017

REVALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA

Aprobación de la tesis:

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Asesor

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Co-Asesor

Dr. Eduardo Soto Regalado
Comité

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
Comité

Dra. Margarita Loredó Cancino
Comité

RESUMEN

Andrés Iván Pérez Briones

Fecha de Graduación: Marzo, 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **REVALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

Número de Páginas: 73

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósitos y Método del Estudio: El principal objetivo de este trabajo, es remover el ácido carmínico de solución acuosa mediante procesos electroquímicos y de adsorción. La determinación del porcentaje de remoción se realizó mediante la cuantificación de la concentración inicial y final del ácido carmínico en la solución mediante el uso de un espectrofotómetro uv-vis. Las pruebas de adsorción consistieron en poner en contacto carbón activado a partir de residuos de café con la solución de ácido carmínico, se tomaron muestras cada determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio, se realizaron pruebas variando la relación masa-volumen de adsorbente, la concentración inicial de ácido carmínico, el pH y la fuerza iónica. En las pruebas electroquímicas se sintetizaron diversos electrodos con el fin de encontrar el electrodo con mejor estabilidad y con mejor degradación de ácido carmínico.

Contribuciones y Conclusiones: Los mecanismo fisicoquímicos que gobiernan el proceso de adsorción del ácido carmínico sobre el carbón activado son las interacciones dispersivas del tipo $\pi - \pi$ y las electrostáticas. La capacidad máxima de adsorción que presenta el carbón activado es de 148 mg/g a pH 3, una fuerza iónica de 0.01 M NaCl y 25 °C. El mecanismo de transporte que gobierna el proceso de adsorción es el transporte externo de masa. El proceso electroquímico de electro-fenton presentó una degradación del 72% en cuatro horas usando un electrodo de pasta de carbón modificado con el carbón activado. De manera general se concluye que la revalorización de los residuos de café como agente precursor de carbones activados empleados en la remoción del colorante ácido carmínico tiene una potencial aplicación en los procesos fisicoquímicos de adsorción y degradación por electro-fenton.

Firma del Asesor: _____

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sincero agradecimiento al Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, asesor de mi tesis por su apoyo en la realización de este trabajo. Así como al Dr. Eduardo Soto Regalado, Dra. Nancy Elizabeth Dávila Gúzman y Dra. Margarita Loredo Cancino por formar parte del comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias de interés en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr Jacob Josafat Salazar Rábago y Dra. Maria de la Luz Díaz de León Garza, por su participación en este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la Facultad de Ciencias Químicas y la Subdirección de Posgrado de la misma, por su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mis compañeros, colegas y amigos por el gran apoyo moral que siempre me han brindado y que de una

forma u otra contribuyeron en la culminación de este estudio.

A mi familia, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, ya que sin su apoyo esto no hubiera sido posible, los quiero mucho.

Por último quiero agradecer a mí prometida Dennise por estar conmigo y darme fuerza para seguir adelante y nunca perder la fe en mí, te amo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Análisis de Literatura	3
1.1.1 Procesos de adsorción	3
1.1.2 Procesos electroquímicos	4
1.2 Hipótesis	7
1.3 Objetivo General	7
1.4 Objetivos Específicos	7
2 FUNDAMENTOS	8
2.1 Ácido carmínico	8
2.2 Adsorción	10
2.3 Procesos electroquímicos	11
2.3.1 Electro-oxidación anódica	11
2.3.2 Electro-Fenton	13
2.3.3 Electroodos de pasta de carbón	14
2.4 Café	15
2.5 Carbón Activado	17
3 MATERIALES Y MÉTODOS	20
3.1 Reactivos	20
3.1.1 Soluciones preparadas	20
3.2 Materiales	21
3.2.1 Equipos de laboratorio	21
3.3 Metodología experimental	22

Capítulo	Página
3.3.1 Tratamiento de los residuos de café	22
3.3.2 Carbonización de los residuos de café	22
3.3.3 Caracterización del carbón activado	23
3.3.3.1 Caracterización textural	23
3.3.3.2 Caracterización fisicoquímica	24
3.3.4 Elaboración de los electrodos de pasta de carbón	27
3.3.5 Pruebas de adsorción	27
3.3.6 Pruebas electroquímicas	28
3.3.7 Determinación de la concentración	30
3.3.8 Disposición de los residuos	31
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
4.1 Caracterización del Carbón Activado	32
4.1.1 Caracterización textural	32
4.1.2 Caracterización fisicoquímica	34
4.2 Equilibrio de Adsorción	36
4.2.1 Mecanismo de adsorción	36
4.2.2 Isotermas de adsorción	39
4.3 Cinéticas de Adsorción	41
4.3.1 Modelos cinéticos	43
4.3.2 Modelo de transporte externo de masa	47
4.3.3 Dependencia de k_1 y k_L con las condiciones de operación .	50
4.4 Procesos Electroquímicos	53
4.4.1 Electro-oxidación anódica	54
4.4.2 Electro-Fenton	57
4.5 Comparativa entre procesos	62
5 CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	68
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	74

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Equipos de laboratorio	21
2. Caracterización textural del carbón activado	32
3. Caracterización fisicoquímica del carbón activado	35
4. Valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich en la adsorción del RN4 en CA (pH 3,0.01 M NaCl y 25 °C)	41
5. Condiciones experimentales	42
6. Comparación de los parámetros de los modelos cinéticos en la adsorción del RN4 en CA	45
7. Parámetro del MTE para la adsorción del RN4 en CA	49
8. Componentes y estabilidad de los EPC modificados con RC (Oxidación exhaustiva durante 1 hora)	56
9. Componentes de los EPC modificados con RC (Electro-Fenton)	58
10. Estabilidad y porcentaje de degradación de los EPC modificados con residuos de café (Electro-Fenton)	61

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura molecular del RN4	9
2. Diagrama de especiación del RN4	9
3. Representación de una placa de grafeno17
4. Esquema de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un CA18
5. a) Conformaciones entre anillos aromáticos (interacciones $\pi - \pi$), b) Interacciones $\pi - \text{catión}$18
6. Representación de los orbitales p de un anillo aromático19
7. Representación de las reacciones de donación de protones de grupos ácidos y de protonación de grupos básicos19
8. Esquema de los electrodos27
9. Esquema de las pruebas de adsorción28
10. Esquema de las pruebas electroquímicas29
11. Clasificación de isothermas según la IUPAC33
12. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K sobre el carbón activado34
13. Distribución de carga superficial para el CA35
14. Efecto del pH en la capacidad de adsorción37
15. Efecto de la fuerza ionica en la capacidad de adsorción38

Figura	Página
16. Isoterma de adsorción del RN4 en CA (pH 3, 0.01 M NaCl y 25 °C). La línea representa la isoterma de Langmuir41
17. Adsorción del RN4 en CA variando a) relación masa-volumen de CA, b) concentración inicial del RN4, c) pH, d) fuerza iónica. Las líneas representan el ajuste con el modelo de primer orden46
18. Adsorción del RN4 en CA variando a) relación masa-volumen de CA, b) concentración inicial del RN4, c) pH, d) fuerza iónica. Las líneas representan el ajuste con el MTE50
19. Efecto de la capacidad de adsorción sobre los coeficientes de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲)51
20. Efecto del pH de la solución sobre los parámetros de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲)52
21. Efecto de la fuerza iónica de la solución sobre los coeficientes de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲)53
22. Voltamperograma cíclico a) electrodo GRx b) electrodo mixto de RC:GRx (50/50 % (p/p))54
23. Degradación del RN4 por electro-Fenton a las 4 horas62
24. Eliminación del 75% del RN4 en solución acuosas mediante el proceso de adsorción y electro-Fenton64

Capítulo 1

Introducción

Uno de los principales problemas a nivel mundial es la contaminación de los cuerpos de agua por los efluentes industriales. Esto representa un serio problema, convirtiéndose de vital importancia el encontrar el mejor tratamiento para eliminar los contaminantes presentes en los mantos acuíferos. Los colorantes son uno de los principales contaminantes emitidos por diversas industrias como la textil, la alimenticia, la farmacéutica, entre otras. Este tipo de contaminantes dañan las tierras de cultivo, la actividad acuícola y a la salud humana. Debido a los daños a la salud humana se ha implementado el uso de colorantes naturales, siendo el ácido carmínico uno de los más usados, sin embargo estos siguen contaminando los mantos acuíferos. Ya que los colorantes cuentan con una compleja estructura no se biodegradan con facilidad y algunos intermediarios en su degradación son más tóxicos que el propio colorante, además dan una coloración al agua perceptible aún a bajas concentraciones, lo cual conduce a una disminución en la penetración de la radiación solar, lo que afecta los procesos de fotosíntesis y bioquímicos que se llevan a cabo en los mantos acuíferos, conduciendo por lo general, al deceso de la biota marina [1,2].

Para eliminar los colorantes de los cuerpos de aguas se han desarrollado diversos procesos como son la adsorción, coagulación-floculación, intercambio

iónico, ozonación, biodegradación y electrodegradación, entre otros. Algunos de estos procesos son costosos y generan una gran cantidad de residuos. No obstante, los procesos de adsorción y electroquímicos han sido de gran interés debido a las múltiples ventajas que presentan y a sus altos rendimientos [3,4].

El proceso de adsorción está englobado dentro de los procesos de transferencia de masa. La adsorción consiste en la acumulación de un sustrato sobre un material adsorbente. Estos procesos se ven afectados por diversos factores como son la temperatura, el pH, la naturaleza del material adsorbente y la naturaleza del sustrato [4]. Por otra parte, dentro de los procesos electroquímicos está la electro-oxidación anódica y el electro-Fenton. En el primer caso la degradación de los contaminantes se lleva a cabo en la superficie del ánodo, mientras que en el electro-Fenton la degradación de los contaminantes es debida a la acción de los radicales hidroxilo generados en el cátodo. En estos procesos el factor más importante es la elección del material constituyente de los electrodos [5].

En trabajos anteriores generados dentro del grupo de investigación se ha reportado que los electrodos de pasta de carbón (EPC) modificados con residuos de café han conducido a un aumento en la intensidad de corriente obteniendo mejores señales para la cuantificación de metales pesados. Además, se ha investigado el uso de residuos de café, como precursor en la generación de carbón activado (CA), el cual se ha aplicado a la adsorción de contaminantes orgánicos. Por tanto, es de nuestro interés utilizar estos EPC modificados y el carbón activado para la eliminación de colorantes de soluciones acuosas [6, 7].

1.1 Análisis de Literatura

1.1.1 Procesos de adsorción

Pocos estudios se han encontrado en la eliminación del ácido carmínico en efluentes acuosos, sobresaliendo el trabajo de Atun *et al.* [8], quienes adsorbieron el ácido carmínico sobre partículas de vidrio, bajo las siguientes condiciones: pH 4 y una temperatura de 20 °C, obteniendo una capacidad de adsorción de 4.03 mg/g.

Por otra parte, la adsorción de colorantes ácidos usando residuos agroindustriales como material adsorbente ha sido ampliamente estudiada. Kyzas *et al.* [9] usaron residuos de café como bioadsorbente para remover el colorante azul remazol obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 179 mg/g a pH 2, indicando que los residuos de café no fueron tratados químicamente. Fiorentin *et al.* [10] adsorbieron colorante azul reactivo 5G sobre bagazo de naranja deshidratado logrando una capacidad máxima de adsorción de 46.87 mg/g a pH 2. Safa *et al.* [11] estudiaron la adsorción de los colorantes rojo directo 31 y naranja directo 26 usando cascara de arroz, obtuvieron capacidades de adsorción de 57.88 mg/g rojo directo a pH 2 y 36.14 mg/g naranja directo a pH 3.

Además, el empleo de residuos agroindustriales como precursores para la generación de CA ha sido ampliamente estudiado. Georgin *et al.* [12] obtuvieron CA a partir de la cascara de maní vía pirolisis convencional y empleando microondas, obteniendo materiales con áreas específicas de 370.1 y 395.8 m²/g,

respectivamente. Este último CA fue empleado para adsorber el colorante rojo reactivo 141, logrando una capacidad máxima de adsorción de 284.5 mg/g a pH 2.5. Peláez *et al.* [13] obtuvieron un CA a partir de tallos de brócoli por un proceso de activación química con H_3PO_4 (85.5% V/V) logrando un área específica de 1177 m^2/g . Además, estudiaron la adsorción del colorante carmín índigo, reportando una capacidad máxima de adsorción de 312.5 mg/g a pH 5.3.

Díaz de León *et al.* [7] utilizaron residuos de café como precursor de CA para la adsorción de fenol. El material se obtuvo por activación física a 600 °C, alcanzando un área específica de 1279.96 m^2/g . Por otra parte, los investigadores reportaron una capacidad máxima de adsorción de 137.91 mg/g a pH 7.

Dentro de la literatura analizada se encontró que la capacidad de adsorción de colorantes sobre CA es mayor en comparación al uso de otros adsorbentes como óxidos de silicio y algunos residuos agroindustriales. Además los residuos de café han manifestado tener buenas capacidades de adsorción para colorantes y a su vez se ha determinado que son un buen precursor para la generación de CA. Debido a lo antes mencionado se considera que el uso de CA a partir de residuos de café para la adsorción de colorantes realzara su valor agregado siendo un gran aporte para el aprovechamiento de estos residuos, así como para el conocimiento acumulado de estos procesos.

1.1.2 Procesos electroquímicos

Se han realizado diversos estudios para la degradación electroquímica de colorantes, siendo uno de los más utilizados el electrodo de diamante dopado

con boro (BDD) [5]. Bedolla *et al.* [14] evaluaron el porcentaje de degradación del colorante amarillo reactivo 160, con una concentración inicial de 100 ppm a pH 3, usando como electrolito 0.05 M Na₂SO₄, utilizaron un electrodo de BDD con una corriente de 100 mA cm⁻² alcanzando una degradación del 94% en 360 minutos, para esta misma solución también utilizaron un electrodo de carbón con difusión de aire con una corriente de 100 mA cm⁻² y adicionaron 0.5 mM Fe (II) logrando un porcentaje de degradación del 100% en 60 minutos. El-Ghenymy *et al.* [15] también utilizaron electrodos de BDD y de carbón con difusión de aire para determinar el porcentaje de degradación del colorante verde malaquita en procesos de oxidación anódica y en un proceso combinado de oxidación anódica y electro-Fenton. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: la concentración inicial del colorante fue de 177 ppm a pH 3.05 M Na₂SO₄ como electrolito, una corriente de 66.7 mA cm⁻² y adicionaron 0.5 mM Fe (II) para el proceso de electro-Fenton, obtuvieron porcentajes de degradación del 90% en 360 min y del 100% en 90 min, respectivamente.

Asimismo, Vasconcelos *et al.* [16] estudiaron la degradación del colorante negro reactivo 5 (RB5) empleando como ánodo un electrodo de BDD y como cátodo un electrodo de carbón vitrio para llevar a cabo un proceso combinado de oxidación anódica con electro-Fenton, usando una densidad de corriente de 41.1 mA cm⁻² y 0.10 mM Fe (II), lograron una degradación del 100% en 90 minutos, empleando una solución de concentración inicial de RB5 de 20 ppm a pH 3. Los procesos de electro-oxidación anódica y electro-Fenton para la degradación del colorante carmín índigo fueron estudiados por Stergiopoulos *et al.* [17], reportando porcentajes de degradación del 100 % alcanzados en 35 y 1 minuto,

respectivamente, usando para la electro-oxidación anódica una solución de 100 ppm a pH 3 de carmín índigo, electrodos de grafito como ánodo y cátodo, NaCl como electrolito y una densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} y para electro-Fenton una solución de 100 ppm a pH 3 de carmín índigo usando electrodos de hierro como ánodo y cátodo 1 mol/L de H_2O_2 y una intensidad de corriente de 0.66 mA cm^{-2} .

Otra área de interés en los procesos electroquímicos es el empleo de materiales lignocelulósicos en la construcción de electrodos, en este sentido se han desarrollado diversas investigaciones. Estrada *et al.* [6] sintetizaron un electrodo de pasta de carbón mezclado con residuos de café modificado como sensor de metales pesados en soluciones acuosas. Dichos residuos fueron oxidados con una solución 0.8 M de ácido cítrico, con la finalidad de incrementar sus grupos ácidos. El electrodo obtenido presentó un incremento en la intensidad de corriente debido a la preconcentración de los metales pesados en los sitios ácidos del café.

En la literatura consultada no se encontró evidencia de electrodos de pasta de carbón modificados con residuos agroindustriales para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos. Por lo anterior, se considera que esta propuesta de investigación es novedosa en el campo de la revalorización de los residuos de café usándolo como modificador de los electrodos de pasta de carbón para la degradación de colorantes por métodos electroquímicos, contribuyendo significativamente al conocimiento acumulado para tratar aguas residuales con residuos agroindustriales.

1.2 Hipótesis

Los residuos de café empleados como precursor de carbón activado en procesos de adsorción y como agente modificador de los electrodos de pasta de carbón en procesos electroquímicos eliminarán el ácido carmínico en solución acuosa.

1.3 Objetivo General

Revalorizar los residuos de café mediante su uso como precursor de carbón activado y como agente modificante de electrodos de pasta de carbón para eliminar el ácido carmínico presente en solución acuosa por procesos de adsorción, electro-oxidación anódica y electro-Fenton.

1.4 Objetivos Específicos

- Evaluar la capacidad de adsorción de ácido carmínico sobre el carbón activado.
- Correlacionar las características texturales y fisicoquímicas con la capacidad de adsorción del carbón activado.
- Determinar los mecanismos fisicoquímicos y de transporte presentes en el proceso de adsorción.
- Elaborar electrodos de pasta de carbón utilizando como agente modificante residuos de café.
- Evaluar la estabilidad y tasa de degradación de los electrodos sintetizados.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 Ácido carmínico

El ácido carmínico o colorante natural 004 (RN4) es uno de los colorantes naturales más antiguos, el cual es extraído de un insecto comúnmente conocido como cochinilla (*Dactylopius coccus Costa*). La cochinilla es procedente de México, Centroamérica y países andinos del occidente de Suramérica. Sin embargo; dada su importancia se ha introducido y naturalizado en las demás regiones tropicales y subtropicales del mundo. Este insecto en la edad adulta tiene una forma de grano rojizo-negro cubierto por una capa de polvo blanco, solamente de la hembra se extrae el colorante natural obteniendo rendimientos del 10-25% en peso [18]. El RN4 es utilizado como aditivo para dar color en la industria alimentaria (vegetales, helados, lácteos, mermeladas, productos cárnicos y en bebidas), farmacéutica (jarabes, enjuagues bucales, ungüentos, cubierta de tabletas y cápsulas), cosmética (sombras, lápices de labios y rubores) y textil (teñido telas y alfombras) [19].

En la Figura 2.1 se muestra la estructura molecular del RN4 [20], la cual consiste en una cadena de carbonos con un grupo cromóforo antraquinona y un grupo carboxílico.

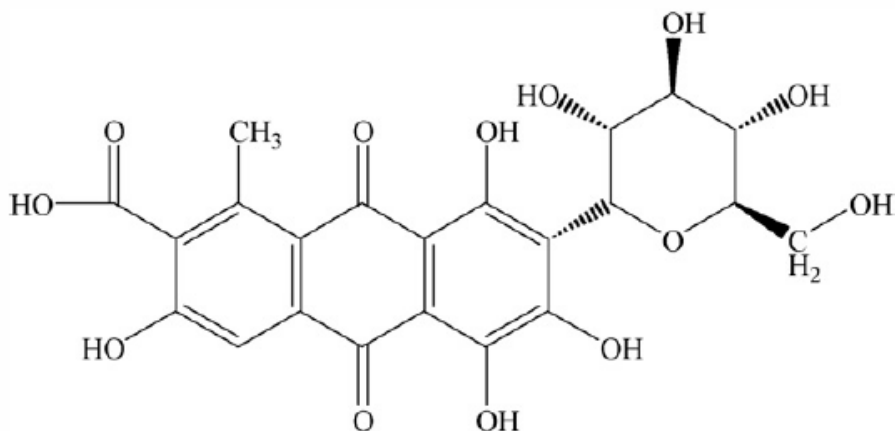


Figura 2.1 Estructura molecular del RN4.

El RN4 presenta tres puntos de disociación ($pK_{a1}= 2.81$, $pK_{a2}= 5.43$, $pK_{a3}= 8.1$) [21]. En la Figura 2.2 se ilustra el diagrama de especiación del RN4, en él se observa que a valores de $pH < 2.8$ predomina la especie neutra y conforme se incrementa el pH de la solución los grupos funcionales de la molécula se disocian, proveyendo al RN4 de un carácter negativo.

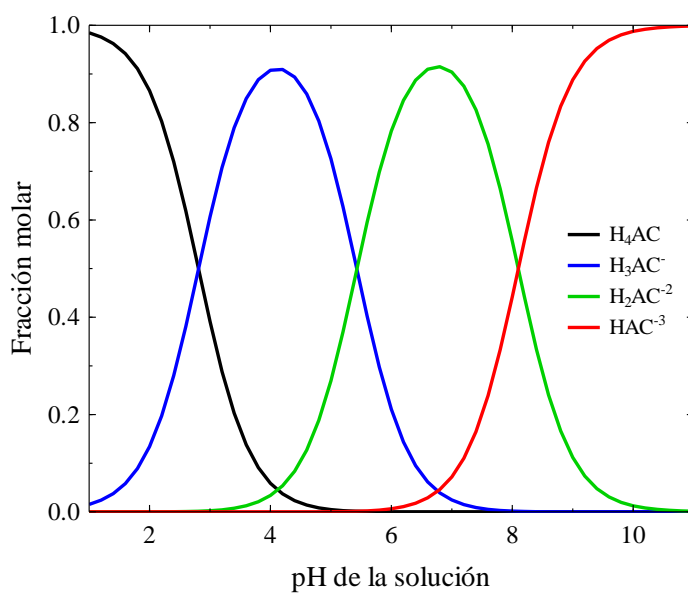


Figura 2.2 Diagrama de especiación del RN4 [21].

Debido a los problemas ambientales ocasionados por el RN4 en los mantos acuíferos se ha planteado utilizar procesos de adsorción y electroquímicos para la eliminación del RN4 debido a la complejidad de su molécula [3,4]. Además, pocos estudios se han centrado en estudiar la eliminación de dicho contaminante, lo que representa un aporte significativo a los procesos sustentables.

2.2 Adsorción

Los procesos de adsorción se consideran la mejor alternativa para el tratamiento de aguas residuales ya que su operación es fácil, requieren poca energía para operar y tienen una alta selectividad. La adsorción en fase acuosa es considerada un proceso fisicoquímico en el cual, átomos o moléculas disueltas son atraídas a la superficie del material adsorbente. Según sea la naturaleza de las moléculas disueltas (contaminante) y del adsorbente se pueden presentar diversas interacciones como son las fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas, intercambio iónico, entre otras [4,22]. Los procesos de adsorción siguen una serie de pasos comenzando por la difusión del contaminante por el fluido hasta la superficie exterior del adsorbente, seguido de la difusión del contaminante por los poros del adsorbente y por último la adsorción del contaminante en el sitio activo del adsorbente [23].

Los adsorbentes comerciales tienen forma de granulos o pequeñas cuentas, su tamaño comúnmente es de 0.1 mm a 12 mm, tienen una estructura muy porosa y un área superficial específica que va desde 100 hasta 2000 m²/g

[22]. Uno de los adsorbentes más empleados hoy en día es el carbón activado (CA) el cual cuenta, por lo general, con una alta área superficial y una gran porosidad, una desventaja que presenta es su elevado costo, ya que se suelen emplear resinas o carbón mineral como materiales de partida. Debido a ello se ha planteado sintetizar CA a partir de residuos agroindustriales ya que son fuentes ricas en carbono y su costo es bajo o nulo. Algunos de los residuos agroindustriales utilizados como precursores de CA son cáscara de almendra, cáscara de cacahuate, cáscara de plátano, cascara de naranja y residuos de café. [4, 7, 24].

2.3 Procesos electroquímicos

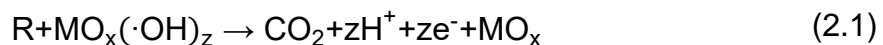
La aplicación ambiental de métodos electroquímicos en la eliminación de una amplia gama de contaminantes orgánicos ha sido de gran interés para el tratamiento de aguas contaminadas, debido a que las especies reactivas generadas, si el proceso es completo, pueden ser consideradas un reactivo limpio. Algunas de sus ventajas incluyen una alta eficiencia energética, fácil manejo dado la simplicidad del equipo utilizado, susceptibilidad a la automatización, versatilidad y la seguridad en el proceso debido a que operan a condiciones de temperatura y presión ambiental [3].

2.3.1 Electro-oxidación anódica

La electro-oxidación anódica se realiza en una celda electroquímica la cual está conformada de un electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo (cátodo) sumergidos en una solución problema, a la cual se le agrega un electrolito soporte que no interactúe en la reacción de degradación con el fin de incrementar la conductividad de la solución [5].

La electro-oxidación anódica, bajo ciertas condiciones de operación es considerado un proceso avanzado de oxidación (PAO's), ya que se pueden generar especies radicalarias, como el radical hidroxilo (OH^\bullet), logrando degradar los compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono, sin generar lodos y evitando el uso de reactivos químicos [5].

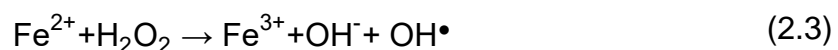
La electro-oxidación anódica es uno de los procesos electroquímicos más usados para la degradación de colorantes debido a su bajo costo de operación y alta eficiencia. En este método los contaminantes se oxidan directamente en la superficie del ánodo por medio de la adsorción física de OH^\bullet , o por la quimisorción del mismo radical como "oxígeno activo" (MO_{x+1}) [5, 25]. Las reacciones que ilustran el proceso antes mencionado se ilustran en las ecuaciones (2.1) y (2.2) las cuales indican el proceso a través del cual los OH^\bullet fisisorbidos degradan los compuestos orgánicos (R) y los OH^\bullet quimisorbidos causan la formación de productos de oxidación selectivos.



Existen tres parámetros principales que afectan a este proceso: i) las características del material del ánodo, ii) la capacidad de adsorber física o químicamente los radicales hidroxilos, y iii) la corriente eléctrica aplicada para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno y oxidar los contaminantes. Los compuestos orgánicos se oxidan cuando se exponen a OH^\bullet debido a que los radicales son electrófilos y reaccionan rápidamente con compuestos orgánicos que se comportan como una base de Lewis. Uno de los inconvenientes en este método es que su eficiencia puede llegar a disminuir debido a la electrólisis del agua para generar oxígeno, ya que esta reacción también ocurre en la superficie del ánodo y se encuentra en mayor proporción con respecto al compuesto orgánico [25]. Debido a esto, la selección del material del ánodo es requerido con un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno para así asegurar que a una alta densidad de corriente la oxidación es favorecida sobre la evolución de oxígeno [25].

2.3.2 Electro-Fenton

El proceso Fenton (ecuación (2.3)) consiste en la combinación de iones ferrosos con peróxido de hidrógeno a condiciones de presión y temperatura atmosférica y en medio ácido (pH de 2 a 4) para generar OH^\bullet , los cuales a su vez pueden interaccionar con los contaminantes presentes en el medio acuoso.



Sin embargo, en un proceso electroquímico el peróxido de hidrógeno puede ser electrogenerado de manera continua en una celda electroquímica

mediante la reducción de oxígeno vía dos electrones en la superficie del cátodo en medio ácido como se muestra en la ecuación. (2.4),



Los electrodos de grafito y los electrodos de carbón vítreo son los más usados como cátodos para la generación de peróxido de hidrógeno, ya que cuentan con un alto sobrepotencial para la evolución de hidrógeno, intervalos de actividad electroquímica hacia la reducción de oxígeno y baja actividad catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno [5].

2.3.3 Electrodos de pasta de carbón

En los procesos electroquímicos, la elección del material del electrodo a utilizar es de vital importancia. Uno de los electrodos más utilizados como ánodo y cátodo para la aplicación en la oxidación de compuestos orgánicos es el de grafito debido a su bajo costo y a las altas eficiencias de eliminación obtenidas en las pruebas experimentales. Cameselle *et al.* [26] y Sanromán *et al.* [27] utilizaron el grafito como un ánodo en los procesos de degradación electroquímica del colorante textil índigo, obteniendo porcentajes de degradación del 100 %. Debido a esto, se ha generado un gran interés en la utilización de métodos electroquímicos como una nueva alternativa para la degradación de colorantes, ya que es un proceso rentable, eficiente y respetuoso del medio ambiente [28].

El electrodo de pasta de carbón (EPC) desarrollado por Adams [29] es uno de los electrodos más ampliamente utilizados como un medio apropiado para

llevar a cabo la electro-oxidación de compuestos orgánicos. Debido a que el EPC es preparado al mezclar las partículas de grafito con un líquido orgánico viscoso (como la parafina), su uso ha sido limitado a soluciones acuosas. Esta limitación impide la degradación de compuestos orgánicos electroactivos insolubles en agua, estos compuestos orgánicos podrían ser degradados si se disolvieran en el propio electrodo al momento de su fabricación. Esta metodología da paso a un nuevo ámbito de aplicación en la electroquímica utilizando materiales electroactivos insolubles y malos conductores [30].

Los EPC modificados químicamente para su uso en los procesos electroquímicos cuentan con ventajas, tales como, fácil fabricación, renovación de la superficie de contacto, baja corriente de fondo, facilidad de manejo, bajo costo y aplicabilidad a oxidación anódica [31]. Se han utilizado EPC modificados con residuos de café como sensores de metales pesados obteniendo un aumento en la intensidad de corriente eléctrica en comparación con uno de carbón vítreo [6], lo que indica que el uso de este tipo de electrodos en procesos electroquímicos pueda mejorar el rendimiento del proceso.

2.4 Café

El café es uno de los principales productos en el mercado mundial. En la actualidad más de 80 países lo cultivan, dentro de los cuales poco más de 50 países lo exportan. Brasil es el principal productor de café con una producción anual en el 2014 de 2,738,340.00 toneladas y México ocupa el noveno lugar con una producción anual de 216,000.00 toneladas. En este mismo año el consumo

total de café fue de 8,989,380.00 toneladas y el consumo en México fue de 141,240.00 toneladas [32, 33].

En el proceso de elaboración de café soluble, se genera un residuo sólido que resulta de la extracción de café, el cual se comprime y se seca. Estos residuos sólidos constituyen aproximadamente el 50% de la masa utilizada como materia prima de café [34]. El manejo de los residuos de café en las granjas se lleva a cabo mediante combustión, sin embargo, se ha demostrado que existen problemas ambientales, tales como incrustaciones, aglomeración y emisiones excesivas, debido al bajo punto de fusión de las cenizas y del material orgánico volátil presente en los residuos de café. Actualmente, a nivel mundial se está priorizando el desarrollo sustentable, por ello, es necesario desarrollar técnicas para la revalorización de estos residuos [35]. Diversos investigadores [35-38]) han demostrado que los residuos de café son bioadsorbentes eficaces y de bajo costo para la eliminación en solución acuosa de diversos tintes y metales tóxicos. Una de las principales fuentes de obtención de los residuos de café son las cafeteras de uso cotidiano que se suelen emplear en cafeterías, empresas, hogares, etc [39].

Es por ello que en el presente trabajo se busca revalorizar los residuos de café como precursor de carbón activado y como agente modificante de EPC para la eliminación del RN4 en solución acuosa.

2.5 Carbón Activado

El carbón activado (CA) es el principal adsorbente en el mercado mundial. Este posee una estructura (arreglo de átomos) similar a la del grafito en la cual sus átomos forman placas de grafeno (Figura 2.3). La principal diferencia entre ambos materiales es el acomodo de estas capas de grafeno, en caso del grafito las capas están perfectamente ensambladas una sobre otra y en el caso del CA estas capas están separadas y con distintas orientaciones, por lo que se generan espacios entre ellas (poros), brindándole una gran área superficial (entre 500 – 1500 m²/g) [40].

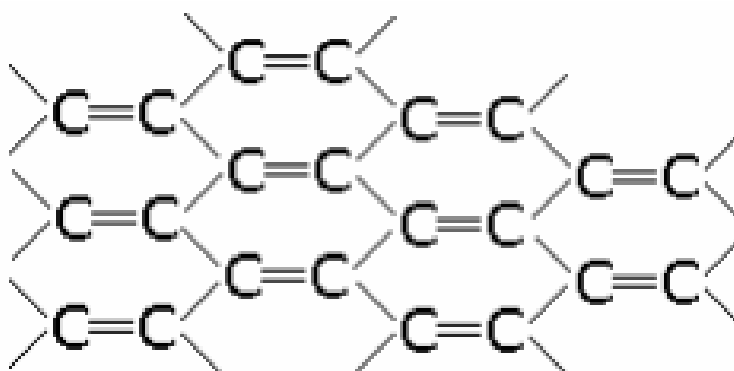


Figura 2.3 Representación de una placa de grafeno.

De acuerdo con la IUPAC los poros de un material se pueden clasificar en tres tipos según su tamaño: microporos (poros menores a 2 nm), mesoporos (poros entre 2 y 50 nm) y macroporos (poros mayores a 50 nm). El fenómeno de adsorción se lleva principalmente en los microporos y en los meso y macroporos cuando se quieren adsorber moléculas de gran tamaño como los colorantes. La distribución del tamaño de los poros en el CA se ve afectada por tres factores: la

materia prima (precursor), el proceso de activación y la duración del proceso de activación.

En la superficie del CA se pueden encontrar combinaciones con distintos átomos diferentes al carbono (heteroátomos), dando lugar a diversos grupos superficiales representados en la Figura 2.4 [40].

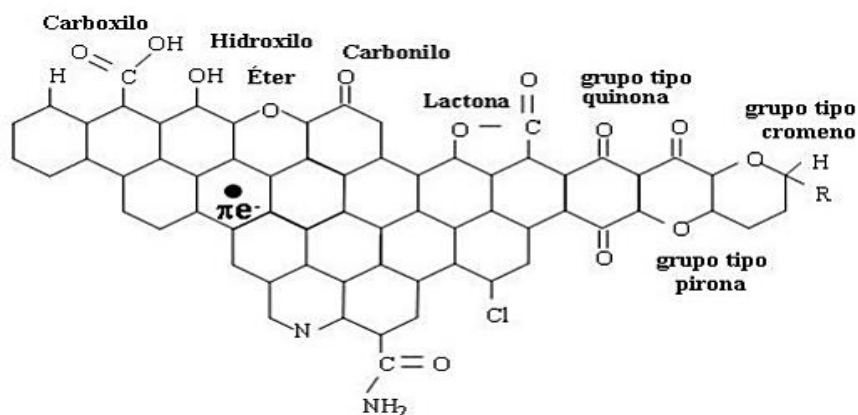


Figura 2.4 Esquema de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un CA.

Además, se pueden dar interacciones del tipo $\pi - \pi$ (Figura 2.5a) entre los orbitales p de dos anillos aromáticos, así como interacciones π - catión (Figura 2.5b) gracias a los electrones deslocalizados de los orbitales p en la superficie del CA (Figura 2.6) [41-43]

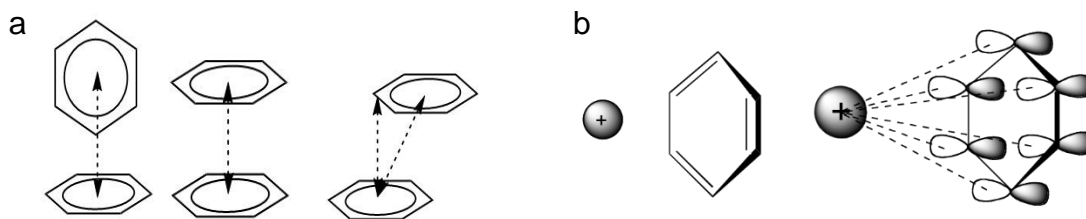


Figura 2.5 a) Conformaciones entre anillos aromáticos (interacciones $\pi - \pi$), b) Interacciones π - catión.

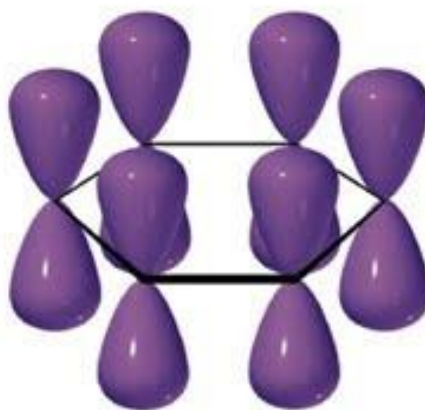


Figura 2.6 Representación de los orbitales p de un anillo aromático.

Debido a la tendencia que presenta el carbón a oxidarse incluso a temperatura ambiente la mayoría de los grupos son grupos oxigenados. El CA tiene una química superficial en la cual coexisten grupos superficiales de carácter ácido y básico (química superficial anfótera). Las reacciones de donación de protones de los sitios ácido carboxílicos, lactónicos y fenólicos y las reacciones de protonación para el grupo carbonilo se muestran en la Figura 2.7 [40].

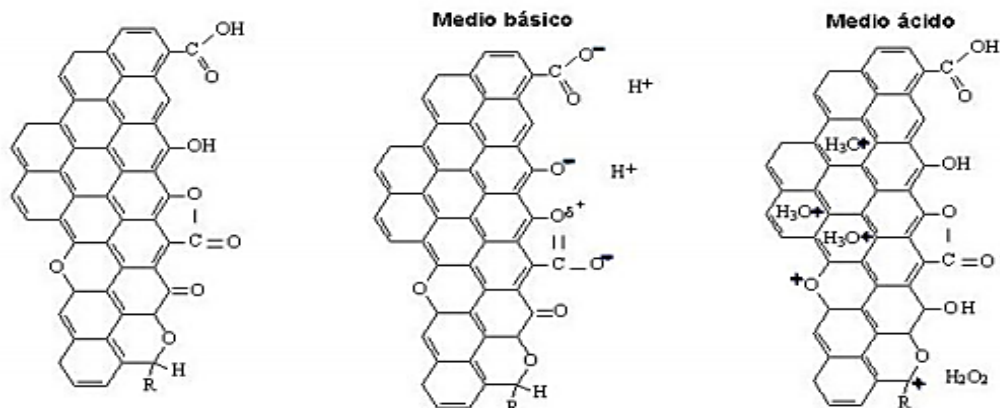


Figura 2.7 Representación de las reacciones de donación de protones de grupos ácidos y de protonación de grupos básicos.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados en este estudio (aceite mineral, ZnCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , nafion 117 en solución, grafito en polvo, ácido cítrico, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4) fueron de grado analítico, de alta pureza suministrados por las empresas Jalmek y Sigma-Aldrich. El ácido carmínico (RN4) fue de grado analítico ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$) suministrado por Sigma-Aldrich. Todas las disoluciones se prepararon usando agua bidestilada.

3.1.1 Soluciones preparadas

Para las pruebas electroquímicas se prepararon soluciones a diferentes concentraciones del colorante (100, 75, 50 ppm) agregando Na_2SO_4 y FeSO_4 en polvo para lograr una concentración de 0.1 M y 0.01 mM respectivamente y se ajustó el pH a 3 con H_2SO_4 . Para las pruebas de adsorción se prepararon soluciones con concentraciones de 100, 75 y 35 ppm de RN4 ajustando el pH a 2, 3, 4 y 5 con 1 M HNO_3 y 0.1 M NaOH .

3.2 Materiales

3.2.1 Equipo de laboratorio

En la Tabla 3.1 se enlistan los diversos equipos utilizados en el desarrollo experimental de este proyecto de tesis.

Tabla 3.1
Equipos de laboratorio

Equipo Marca/Modelo	Aplicación
Balanza analítica OHAU/PIONER PA224	Medición de la masa de reactivos.
Horno Rotatorio Horizontal Carbolite/HTR 11/150	Carbonización los residuos de café
Fisorción Micromeritics/ASAP 2020	Determinación de las características texturales del CA
Potenciómetro Thermo Scientific/ Orion Star A211	Medición de la concentración de iones H^+ (pH) de la solución
Espectrofotómetro UV-Vis HACH/DR 2010	Medición de la concentración del RN4 presente en la solución.
Potenciostato/Galvanostato Epsilon/E2	Estudios de voltamperometría
Fuente de corriente alterna Iminipa/MPL-1303	Pruebas de degradación del RN4.

3.3 Metodología experimental

3.3.1 Tratamiento de los residuos de café

Los residuos de café (RC) colectados de filtros de cafetera fueron lavados con agua desionizada repetidas veces para remover impurezas o polvo que hayan quedado presentes. Los RC fueron secados en una estufa por 24 h a 60 °C y se almacenaron para su posterior aplicación.

3.3.2 Carbonización de los residuos de café

Para la producción de CA se siguió la metodología empleada por Díaz de León *et al.* [7] la cual se describe a continuación. Los RC se impregnan con ZnCl_2 con una relación 1.5 g ZnCl_2 /g RC, se agregan las cantidades definidas a un vaso de precipitado de 2 L con agua desionizada en una relación 1:10 (peso:volumen), la solución se pone en agitación y se calienta a una temperatura cercana al punto de ebullición por 6 h. La masa resultante se seca a 80°C por 24 h, posteriormente 120 g de dicha masa ya seca se calienta a una razón de 6 °C/min en un horno rotatorio horizontal eléctrico hasta alcanzar la temperatura de activación (600 °C) por un tiempo de 40 min, bajo un flujo de nitrógeno de 2 mL/min y en el nivel 2 de velocidad de rotación. El CA resultante es lavado con HCl 0.1 N para remover los residuos de ZnCl_2 presentes aun en el CA. Se filtra y se lava varias veces con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente se filtra y se seca a 60 °C por 12 h y se almacena para su posterior aplicación.

3.3.3 Caracterización del carbón activado

Se realizaron diversos estudios para caracterizar el material carbonoso obtenido, tanto textural (área superficial, tamaño de poro y volumen del poro) como fisicoquímicamente (punto de carga cero, distribución de carga superficial, grupos funcionales y sitios activos) con la finalidad de tener un mayor conocimiento de nuestro material y poder justificar los resultados obtenidos.

3.3.3.1 Caracterización textural

Para determinar el área superficial, el diámetro y volumen promedio de los poros se utilizó un equipo de fisisorción, que se basa en el método de adsorción de nitrógeno a bajas temperatura (método BET). El CA se coloca en un tubo portamuestras para desgasificarlo a una presión de 500 mm Hg por 360 min. Posteriormente se dosificó nitrógeno grado ultra alta pureza (99.99%) a temperatura constante (77 K) a treinta y dos presiones parciales diferentes (0.01 a 0.995) para determinar el nitrógeno adsorbido y finalmente se llevó a cabo una desorción de nitrógeno a 22 presiones parciales diferentes (0.996 a 0.1).

El método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) para el cálculo del área superficial se presenta en las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \left(\frac{1}{V_{MC} \cdot C} \right) + \left[\left(\frac{C-1}{V_{MC} \cdot C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (3.1)$$

$$C = \exp \left[\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T} \right] \quad (3.2)$$

$$S = \left(\frac{P_e \cdot V_{MC}}{R \cdot T_e} \right) (N_A \cdot S_{N_2}) \quad (3.3)$$

Donde:

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa del adsorbente, cal/mol

E_2 = Calor de licuefacción del gas, cal/mol

P = Presión del N_2 en equilibrio con el N_2 adsorbido sobre el sólido, atm

P_0 = Presión del N_2 requerido para la saturación a la temperatura del experimento, atm

R = Constante de los gases ideales, 1.98 cal/mol K

T = Temperatura absoluta, K

V = Volumen del N_2 adsorbido a presión P , m^3/g

V_{MC} =Volumen del N_2 requerido para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m^3/g

N_A = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol

P_e = Presión estándar, 1 atm

R = Constante de los gases ideales, 0.08206 m^3

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , 1.62 $nm^2/molécula$

T_e = Temperatura estándar, 273.15 K

S = Área superficial, m^2/g

3.3.3.2 Caracterización fisicoquímica

El punto de carga cero (PCC) está definido como el valor de pH al cual la concentración de iones H^+ y iones OH^- adsorbidos en la superficie del material es la misma, si el material adsorbente cuenta con una concentración de sitios ácidos mayor que la de los sitios básicos el PCC será ácido y será básico cuando ocurra lo contrario. La distribución de carga superficial depende de la concentración superficial de sitios ácidos y básicos [44].

Se utilizó el método de titulaciones potenciométricas para determinar el PCC y la distribución de carga superficial del CA la cual consiste en la medición

del pH de soluciones de NaOH y HCl, con una fuerza iónica controlada, antes y después de poner en contacto las soluciones con una cantidad de CA y dejando que lleguen al equilibrio para la neutralización de las soluciones. Se pesaron 0.1 g de CA y fueron colocados en tubos Falcon de 50 mL.

Se prepararon 9 soluciones con diferentes volúmenes de NaOH o HCl, ambos con concentraciones de 0.1 N en matraces de aforación de 25 mL, aforando con una solución de NaCl 0.1 N. Posteriormente se depositan en los tubos Falcon de 50 mL y se agitan a 200 rpm por 7 días a 25°C. Finalmente se mide el pH de las soluciones después de los 7 días de agitación. Se realizaron los mismos pasos con soluciones sin CA (blancos) a las mismas condiciones y de manera simultánea.

El PCC y la carga superficial se determinaron aplicando las ecuaciones siguientes:

$$q_{H^+} = \frac{C_N(V_B - V_M)}{m} \quad (3.4)$$

$$C_s = \frac{q_{H^+} \cdot F}{S} \quad (3.5)$$

Donde:

q_{H^+} = Moles de protón adsorbidos a determinado pH, mol/g

C_N = Concentración de la solución titulada, mol/L

V_M = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH o HCl a cierto pH en el experimento con CA, L

V_B = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH o HCl a cierto pH en el experimento sin CA, L

F = Constante de Faraday, 96485 C/mol

S = Área superficial, m²/g

C_s = Carga superficial, C/m²

El valor del pH de PCC (pH_{PCC}) es aquel en el que C_s es igual a cero.

Para determinar el carácter ácido y básico del CA se empleó el método de titulaciones de Boehm, el cual utiliza bases fuertes como NaOH para neutralizar los grupos fenólicos, lactónicos y carboxílicos, el Na_2CO_3 para neutralizar los grupos fenólicos y carboxílicos y el $NaHCO_3$ para neutralizar los grupos fenólicos. Estas pruebas se realizaron poniendo en contacto una masa de 100 mg de CA con un tamaño de partícula de 1 mm, con 25 mL de NaOH 0.1 N, $NaHCO_3$ 0.1 N, Na_2CO_3 0.1 N y HCl 0.1 N en tubos Falcon de 50 mL, los cuales fueron agitados a 200 rpm a 25°C por 7 días. Posteriormente una alícuota de 10 mL del líquido sobrenadante fue titulada con HCl 0.1 N o NaOH 0.1 N usando fenolftaleína como indicador.

Para la cuantificación de los sitios ácidos y básicos se hizo uso de las siguientes ecuaciones:

	Neutralizados con:	
C_{SBT}	HCl, 0.1 N	(3.6)
$C_{SAT}=C_{SC}+C_{SL}+C_{SF}$	NaOH, 0.1 N	(3.7)
$C_{SCF}=C_{SC}+C_{SF}$	Na_2CO_3 , 0.1 N	(3.8)
$C_{SF}=C_{SF}$	$NaHCO_3$, 0.1 N	(3.9)

Donde:

C_{SBT} = Concentración de sitios básicos totales, (meq/g)
 C_{SAT} = Concentración de sitios ácidos totales, (meq/g)
 C_{SCF} = Concentración de sitios carboxílicos y fenólicos, (meq/g)
 C_{SF} = Concentración de sitios fenólicos, (meq/g)
 C_{SC} = Concentración de sitios carboxílicos, (meq/g)
 C_{SL} = Concentración de sitios lactónicos, (meq/g)

3.3.4 Elaboración de los electrodos de pasta de carbón

Los EPC se prepararon siguiendo la metodología de Estrada et al. [6] la cual se consiste en mezclar los RC, polvo de grafito, aceite mineral y nafion hasta formar una pasta homogénea, posteriormente se agrega una cantidad determinada de metanol 0.1 M para eliminar el exceso de aceite presente en la pasta y se deja reposar hasta que todo el metanol se evapore. La pasta resultante se empaca dentro de una jeringa de 10 ml y se utiliza un cable de platino como contacto eléctrico y se uniformiza la superficie del electrodo con una lija suave. Se realizó el mismo procedimiento utilizando diversos materiales y contactos eléctricos.

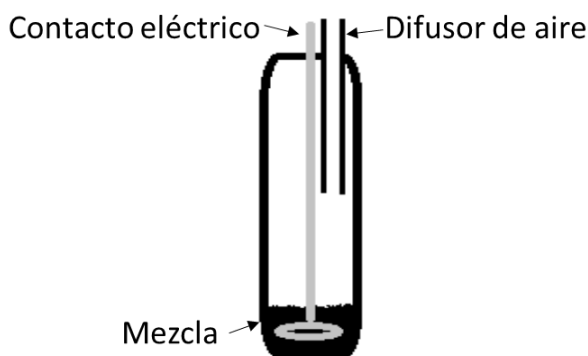


Figura 3.1 Esquema de los electrodos.

3.3.5 Pruebas de adsorción

Se realizaron cinéticas de adsorción las cuales consistieron en poner en contacto una cantidad conocida de CA con un tamaño de partícula de 1 mm con una solución de RN4 (concentración inicial conocida), manteniendo un pH constante durante todo el experimento añadiendo unas gotas de HNO_3 o NaOH

según sea el caso y con agitación uniforme, tomando muestra cada determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio, el CA es sumergido previamente en agua caliente hasta que libera todo el gas contenido en sus poros. Para estas pruebas se varió la relación masa-volumen (1, 0.5, 0.25, 0.1 g/L), el pH (2, 3, 4,5), la concentración inicial (35, 75, 100 ppm) y la fuerza iónica (0.01, 0.05, 0.1 M NaCl) tomando como base una relación masa-volumen de 0.5 g/L, una concentración inicial de 100 ppm, un pH 3 y una fuerza iónica de 0.01 M.

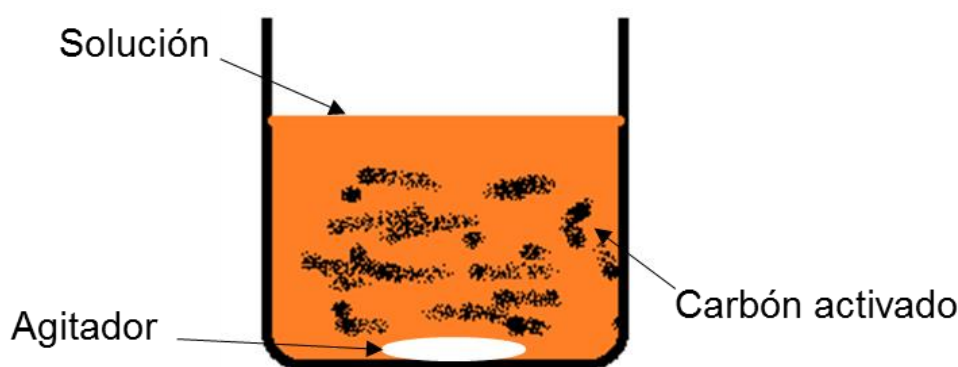


Figura 3.2 Esquema de las pruebas de adsorción.

3.3.6 Pruebas electroquímicas

Se determinó el potencial de oxidación-reducción del RN4 mediante voltamperometría cíclica (VC) haciendo uso de un potenciostato. Se sumergió un EPC modificado con residuos de café (50 %), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un electrodo auxiliar (punta de grafito) en una solución de 100 ppm RN4 a pH 3 y 0.1 M Na₂SO₄ se prosiguió a realizar un barrido de potencial (-0.5 a 2 V), a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, empezando el barrido en dirección positiva, invirtiendo el sentido al llegar al límite de oxidación.

Para la oxidación anódica se utilizó el EPC como ánodo y un electrodo de platino como cátodo, ambos electrodos se conectan a una fuente de corriente alterna y son sumergidos en un vaso de precipitado de 250 mL, el cual contiene 200 mL de una solución de RN4 100 ppm, pH 3 y 0.1 M Na_2SO_4 (electrolito soporte), con una corriente de 0.705 mA cm^{-2} para determinar la estabilidad de los electrodos y el porcentaje de degradación del RN4.

Para las pruebas de electro-Fenton se utilizó un electrodo de difusión de aire como cátodo el cual consiste en introducir una manguera que suministre aire al interior del EPC y un electrodo de platino como ánodo, ambos electrodos fueron conectados a una fuente de corriente alterna y sumergidos en un vaso de precipitado de 250 mL, el cual contiene 200 mL de una solución de RN4 100 ppm, pH 3, 0.1 M Na_2SO_4 (electrolito soporte) y 0.01 M FeSO_4 , con una corriente de 0.705 mA cm^{-2} para determinar la estabilidad de los electrodos y el porcentaje de degradación del RN4.

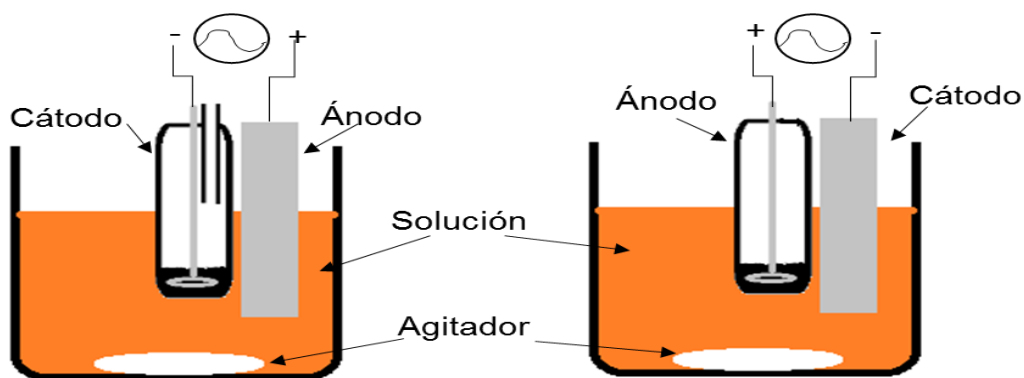


Figura 3.3 Esquema de las pruebas electroquímicas.

3.3.7 Determinación de la concentración del RN4

Se determinó la concentración de RN4 en todas las muestras haciendo uso de un espectrofotómetro UV-Visible. El espectrofotómetro evalúa la cantidad de energía absorbida a una longitud de onda específica que se relaciona con la concentración del RN4. Primero se realizó un barrido de longitud de onda de 200 a 800 nm para determinar la longitud de onda a la cual se obtiene un valor máximo de absorbancia. Las lecturas para el RN4 en solución acuosa se realizaron a una longitud de onda de 490 nm a pH 3.

Para determinar la concentración del RN4 en solución acuosa para las pruebas de adsorción y electroquímicas, se elaboró una curva de calibración preparando 7 soluciones de concentraciones conocidas diferentes (entre 5 y 50 ppm) midiendo sus absorbancias, los datos obtenidos se ajustaron a la ecuación (3.10):

$$C = \text{Abs} \cdot k + b \quad (3.10)$$

Donde:

C= Concentración de RN4 en solución acuosa, mg/L

Abs= Absorbancia de la muestra

k= Constante de ajuste, mg/L

b= Constante de ajuste, mg/L

Se midió la absorbancia de las muestras de cada prueba y se obtuvieron las concentraciones con la ecuación de la curva de calibración, algunas muestras se diluyeron 2:1 para estar en el rango de la curva de calibración.

3.3.8 Disposición de los residuos

La disposición de los residuos generados, así como la seguridad en el laboratorio se realizó con base al reglamento de seguridad en laboratorios establecido por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Capítulo 4

Discusión de Resultados

4.1 Caracterización del Carbón Activado

4.1.1 Caracterización textural

Las propiedades texturales del carbón activado (CA) sintetizado a partir de residuos de café (RC) se ilustran en la Tabla 4.1. El valor encontrado del área superficial (S_{BET}) es mayor al reportado para CAs que han empleado biomateriales similares pero con otros precursores [12, 13]. El elevado valor de S_{BET} se puede atribuir en parte a la temperatura de activación, así como al exceso del agente activante (ZnCl_2) empleado para favorecer el desarrollo de área superficial [7].

Tabla 4.1

Caracterización textural del carbón activado.

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
1280	0.77	3.3

En la literatura podemos encontrar una gran variedad de isothermas de adsorción de gases medidas sobre diversos sólidos porosos. La mayoría de estas isothermas, provienen de una interacción física y se pueden agrupar en seis clases según la IUPAC (Figura 4.1). Las primeras cinco isothermas ilustradas (I a V) son consideradas en la clasificación BDDT (debido a los científicos que las propusieron Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E.). La isoterma VI se le conoce como isoterma escalonada y es atractiva desde el enfoque teórico.

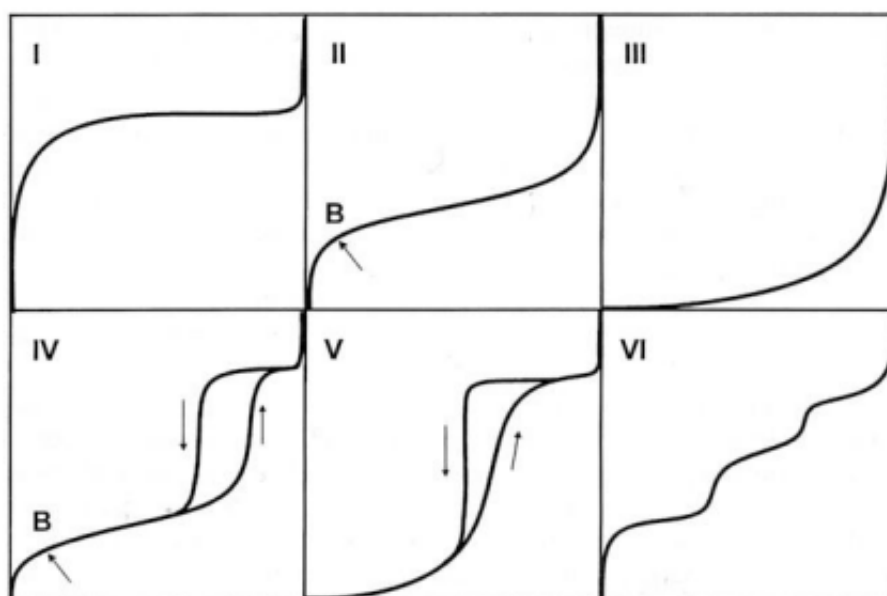


Figura 4.1 Clasificación de isothermas según la IUPAC.

En la Figura 4.2 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para el CA. La isoterma de adsorción muestra un comportamiento del tipo IV según la IUPAC, ya que a bajas presiones tiene un comportamiento del tipo II y cuenta con un lazo de histéresis, dicha isoterma es característica de los sólidos mesoporosos. Lo cual es congruente con el diámetro

promedio de poro (D_P) obtenido, ya que de acuerdo a lo propuesto por la IUAPC el D_P de dicho tipo de materiales esta en el intervalo entre 2 y 50 nm.

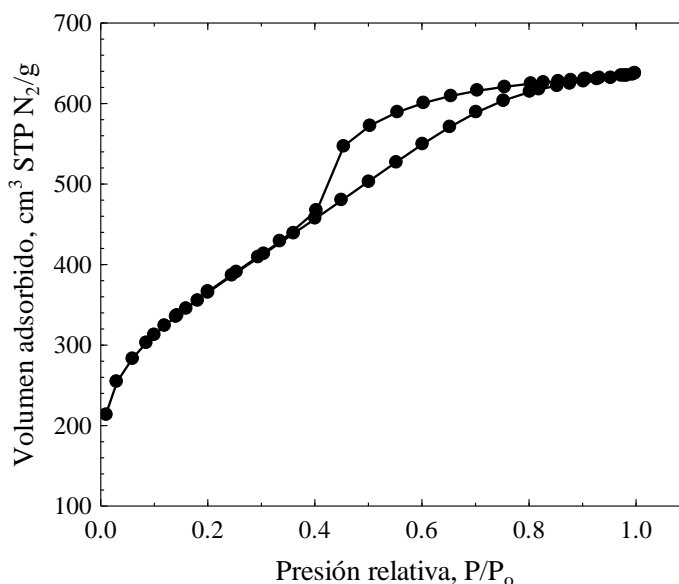


Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre el carbón activado.

4.1.2 Caracterización fisicoquímica

En la Figura 4.3 se ilustra la distribución de carga superficial del CA en función del pH de la solución, con ayuda de este grafico se determinó el pH del punto de carga cero (pH_{pcc}) del material, el cual presentó un valor de 3.9. La carga superficial de los biosorbentes puede ser positiva ($pH < pH_{pcc}$), neutra ($pH = pH_{pcc}$) y negativa ($pH > pH_{pcc}$) en función del pH de la solución y tienen relación con las reacciones de donación y aceptación de protones por parte de los diversos grupos funcionales del material. Los cambios en la pendiente a pH 3 y 10 corresponden a la activación de los grupos carboxílicos y fenólicos, debido a la liberación de los protones al medio acuoso, respectivamente.

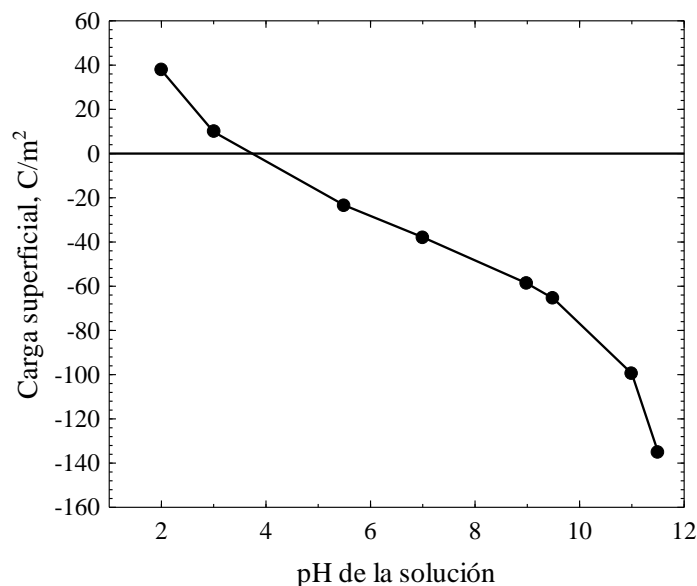


Figura 4.3 Distribución de carga superficial para el CA.

Por otra parte, en la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de la determinación de los sitios activos (ácidos y básicos) del CA mediante el método Boehm [7]. Este CA presenta una mayor concentración de sitios ácidos (80%) en comparación a su concentración de sitios básicos (20%), con lo cual se corrobora que el pH_{PCC} se encuentre a un pH ácido.

Tabla 4.2

Caracterización fisicoquímica del carbón activado.

Fenólicos (meq/g)	Lactónicos (meq/g)	Carboxílicos (meq/g)	Ácidos totales (meq/g)	Básicos totales (meq/g)	pH_{PCC}
1.75	0.75	0.5	3.0	0.75	3.9

Los resultados de la caracterización textural y fisicoquímica del carbón activado fueron obtenidos de la tesis de maestría “Determinación de las condiciones

óptimas para la producción de carbón activado granular a partir de residuos de café para la eliminación de fenol en solución acuosa” elaborada por M. L. Díaz de León Garza en el 2014.

4.2 Equilibrio de Adsorción

4.2.1 Mecanismo de adsorción

Con el objetivo de conocer el mecanismo fisicoquímico que gobierna el proceso de adsorción del ácido carmínico (RN4) sobre el CA se analizó el efecto del pH y la fuerza iónica sobre la capacidad de remoción del colorante escogiendo las siguientes condiciones experimentales: $C_0 = 100$ mg/L y $m/V = 0.5$ g/L, dichas condiciones se seleccionaron bajo el criterio de alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

En la Figura 4.4 se observa como la capacidad de adsorción del RN4 disminuye conforme aumenta el pH de la solución, esto se puede atribuir a que la carga superficial del material incrementa su carácter negativo conforme aumenta el pH, por otra parte, el RN4 tiende a disociarse conforme se eleva el pH (ver sección 2.1). Además, al correlacionar la capacidad de adsorción o la carga superficial con el pH de la solución (ver Figura 4.4) es posible observar un cambio de pendiente entre los valores de pH de 2 y 3, esto se asoció en primer lugar con la primera disociación de los grupos funcionales presentes en el CA, correspondientes a los grupos carboxílicos y por otra parte con el incremento de la especie disociada del RN4 (H_3AC^-), lo cual propiciaría la presencia de

interacciones electrostáticas repulsivas entre el adsorbato y el adsorbente. Estos resultados nos indican que un posible mecanismo son las interacciones electrostáticas. No obstante, un mecanismo intrínseco a la remoción de compuestos orgánicos aromáticos sobre materiales carbonosos son las interacciones π - π , en este sentido, está bien documentado [45] que los grupos carboxílicos son desactivantes de la nube electrónica de las capas grafénicas, con la idea de evidenciar la importancia de dichas interacciones se procedió a realizar experimentos a distintas fuerzas iónicas, ya que el aumento de iones en la solución puede favorecer o inhibir dichas interacciones [41-43].

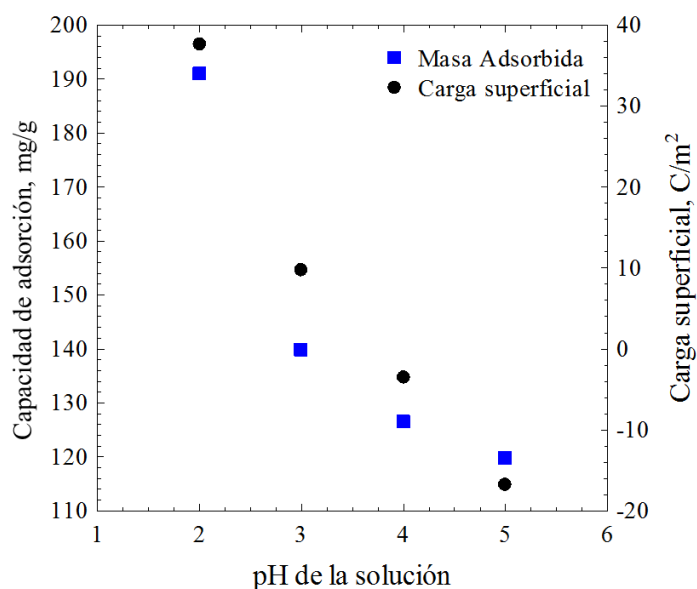


Figura 4.4 Efecto del pH en la capacidad de adsorción .

En la Figura 4.5 se muestra el efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción del RN4 sobre el CA. Dichos experimentos se realizaron preparando soluciones 0.01, 0.05 y 0.10 M de NaCl a pH = 3. Como se puede observar la capacidad de adsorción más elevada se obtuvo a una concentración

de 0.05 M NaCl, este incremento se asoció a la interacción de los iones Na^+ con los grupos carboxílicos activos, evitando por tanto la desactivación de la nube electrónica [45, 46], favoreciendo las interacciones $\pi - \pi$ entre la superficie del CA y el RN4. Sin embargo, al incrementar la fuerza iónica a 0.10 M NaCl la capacidad de adsorción disminuyó, este cambio se le atribuyó al exceso de cationes en el medio, ya que además de interactuar con los grupos carboxílicos, pueden propiciar la formación de enlaces π -catión sobre la superficie del CA disminuyendo los enlaces π - π entre el CA y el RN4, este efecto es conocido como apantallamiento y fue desarrollado por Radovic et al. [47]. Estos resultados corroboraron que el principal mecanismo de adsorción del RN4 sobre el CA son las interacciones superficiales del tipo π - π y en un segundo término las interacciones electrostáticas.

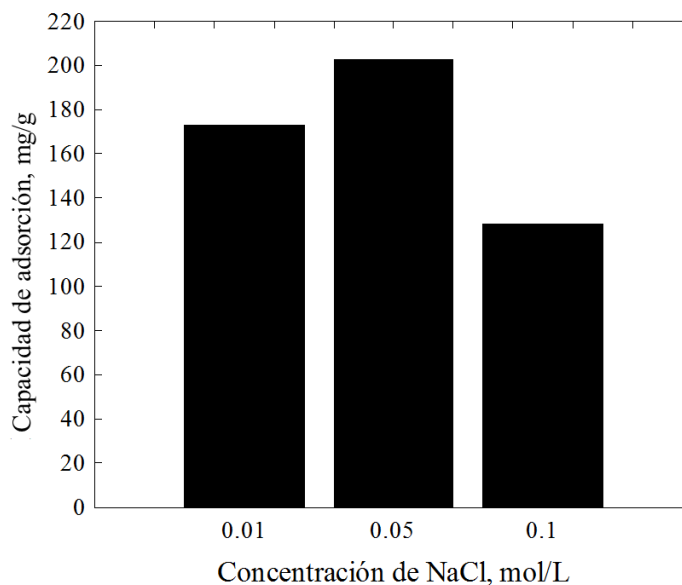


Figura 4.5 Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción.

4.2.2 Isotermas de adsorción

Para interpretar los datos experimentales de equilibrio de adsorción del RN4 sobre el CA se utilizaron los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. A continuación se presentan ambos modelos y se enuncian sus principales características.

El modelo de Langmuir se fundamenta en los siguientes principios: i) la materia adsorbente cuenta con una superficie homogénea (formación de monocapa), ii) a cada ion del sustrato se le asigna un sitio de adsorción del adsorbente, iii) el calor de adsorción no está relacionado con el grado de recubrimiento, iv) todo los sitios de adsorción son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas. Este modelo ha sido empleado por diversos investigadores para predecir la remoción de colorantes sobre materiales carbonosos [48-50].

La isoterma de Langmuir puede ser descrita mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

Donde:

q = Cantidad adsorbida por unidad de peso, mg/g

q_m = Cantidad máxima adsorbida por unidad de peso, mg/g

K_L = Constante de equilibrio de adsorción, L/mg

C_e = Concentración en el equilibrio, mg/L

Por otra parte, el modelo de Freundlich considera que la superficie es heterogénea (formación de multicapas) por lo que existirán múltiples sitios

disponibles para la adsorción, con lo cual el calor de adsorción es diferente entre un sitio y otro.

La isoterma de Freundlich se expresa en la ecuación (4.2):

$$q = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

Donde:

k = Constante indicativa de la capacidad de adsorción, mg/g (L/mg)^{1/n}

n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción

El valor de n está restringido a valores mayores que la unidad y se considera una buena intensidad de adsorción a valores entre 2 y 10 [51].

Los parámetros de las isotermas de adsorción se estimaron utilizando un método de mínimos cuadrados que está basado en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton, el cual emplea la función objetivo siguiente:

$$R = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 = \text{mínimo} \quad (4.3)$$

Por otro lado, el porcentaje de desviación promedio para cada isoterma se calculó por medio de la ecuación siguiente:

$$\%DD = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (4.4)$$

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de los parámetros de las isotermas de adsorción. El ajuste de los parámetros sobre los datos experimentales reveló que el modelo de Langmuir fue el que predijo mejor la capacidad de adsorción, ya que presentó un valor menor de porcentaje de desviación promedio (%DD). En la Figura 4.6 se representa gráficamente el

modelo de Langmuir junto con los datos experimentales a pH 3, 0.01 M NaCl y 25 °C, se puede observar que el ajuste es satisfactorio.

Tabla 4.3

Valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich en la adsorción del RN4 en CA (pH 3, 0.01 M NaCl y 25 °C)

Langmuir				Freundlich			
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	%DD	r^2	k mg/g (L/mg) ^{1/n}	n	%DD	r^2
148.02	1.01	2.97	0.98	84.06	7.15	4.51	0.92

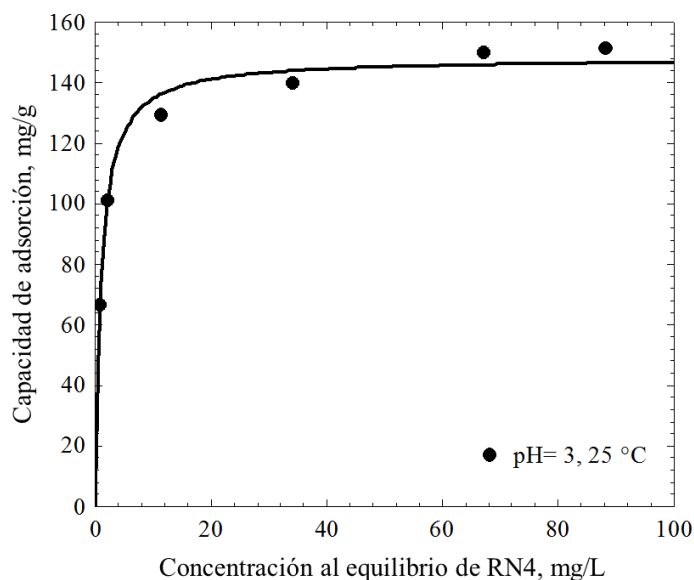


Figura 4.6 Isoterma de adsorción del RN4 en CA (pH 3, 0.01 M NaCl y 25 °C). La línea representa la isoterma de Langmuir.

4.3 Cinéticas de Adsorción

La cinética o velocidad global de adsorción es un factor importante que se considera en los procesos de adsorción ya que indica cual es la dinámica del sistema. El estudio de la velocidad de adsorción de un soluto en soluciones

acuosas sobre partículas sólidas es importante para las posibles aplicaciones industriales del material adsorbente. La velocidad global de adsorción de un soluto o adsorbato desde la solución hasta los sitios activos de un adsorbente poroso se puede interpretar por diversos modelos. Dependiendo de la estructura y características del adsorbente y naturaleza del adsorbato, diferentes mecanismos de adsorción y de transporte de masa pueden efectuarse y algunas veces, más de un mecanismo puede ocurrir simultáneamente. Por ello, se realizó un estudio cinético de la adsorción del RN4 sobre el CA, con la finalidad de elucidar el mecanismo de transporte que gobierna dicho proceso.

En las curvas de decaimiento de la concentración de RN4 durante la adsorción en el CA, se observó que el equilibrio de adsorción se alcanzó en 24 horas. Por esta razón los experimentos se efectuaron hasta 30 horas para asegurar la condición de equilibrio. Las condiciones experimentales de las curvas de decaimiento se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4
Condiciones experimentales

No. Exp.	Dosis de CA (mg/L)	C₀ (ppm)	pH	NaCl (M)	q_e (mg/g)
1	1.0	100	3	0.01	101.06
2	0.5	100	3	0.01	139.90
3	0.25	100	3	0.01	150.00
4	0.1	100	3	0.01	151.60
5	0.5	75	3	0.01	129.26
6	0.5	35	3	0.01	66.50
7	0.5	100	2	0.01	190.96
8	0.5	100	4	0.01	126.58
9	0.5	100	5	0.01	119.68
10	0.5	100	3	0.05	202.66
11	0.5	100	3	0.10	128.20

4.3.1 Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos consideran que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del adsorbato sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente y se desprecia la difusión intraparticular y el transporte externo de masa. Además, se considera que la velocidad de adsorción sobre el sitio activo se puede representar como la velocidad de una reacción química.

Para modelar la adsorción del RN4 sobre el CA se usaron los modelos cinéticos de primer y segundo orden, además del de Elovich. Estos modelos fueron seleccionados por ser los más habituales en la predicción de la velocidad de adsorción de colorantes y compuestos orgánicos sobre materiales carbonosos [49, 50 y 52]. A continuación se detallan las características de dichos modelos cinéticos.

El modelo de primer orden se basa en la suposición de que a cada ion del sustrato se le asigna un sitio de adsorción del adsorbente, lo que se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4.5)$$

Donde:

q = Masa adsorbida, mg/g

q_e = Masa adsorbida en el equilibrio, mg/g

k_1 = Coeficiente cinético de primer orden, h^{-1}

Integrando la ecuación (4.5) entre los límites $q = 0$ cuando $t = 0$ y $q = q$ cuando $t = t$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$q=q_e(1-e^{-k_1t}) \quad (4.6)$$

El modelo de segundo orden supone que los iones del sustrato se adsorben en dos sitios de adsorción del adsorbente. Este modelo se expresa como:

$$\frac{dq}{dt}=k_2(q_e-q)^2 \quad (4.7)$$

Donde:

k_2 = Coeficiente cinético de segundo orden, $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$

Integrando la ecuación (4.7) y utilizando los mismos límites que en el modelo de primer orden, resulta la siguiente ecuación:

$$q=\frac{q_e^2k_2t}{1+q_ek_2t} \quad (4.8)$$

El modelo de Elovich se aplica para mecanismos de quimisorción. Este modelo sigue el principio del modelo de Freundlich (multicapas), basándose en un mecanismo de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. El modelo matemático es el siguiente:

$$\frac{dq}{dt}=\alpha e^{-\beta q} \quad (4.9)$$

Donde:

β = Coeficiente cinético de adsorción, g/mg

α = Coeficiente de ajuste, $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$

Integrando la ecuación y manteniendo los mismos límites usados en los modelos anteriores se tiene:

$$q=\frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta t+1) \quad (4.10)$$

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros cinéticos de los modelos empleados junto con el %DD estimado en cada experimento. Dichos parámetros se estimaron empleando el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton (ecuación (4.3)). Los resultados revelaron que el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo de primer orden teniendo un porcentaje de desviación global de un 15.62 % en comparación a los modelos de segundo orden y Elovich con porcentajes de desviación globales de 33.84 y 23.79 % respectivamente.

Tabla 4.5

Comparación de los parámetros de los modelos cinéticos en la adsorción del RN4 en CA

No. Exp.	1° orden		2° orden		Elovich		
	$k_1 \times 10^1$ (h ⁻¹)	%DD	$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	%DD	A (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$\beta \times 10^2$ (g/mg)	%DD
1	1.20	53.84	1.96	92.59	11.33	1.37	81.17
2	1.02	5.67	1.28	14.57	14.50	1.19	3.83
3	1.25	2.72	1.46	5.97	19.73	1.23	2.69
4	0.82	0.80	0.84	1.44	11.79	0.92	0.49
5	0.99	17.03	1.32	35.89	11.88	1.11	11.20
6	2.32	17.43	6.72	53.01	31.92	5.25	76.68
7	0.83	26.12	0.72	74.66	12.67	0.52	18.01
8	0.78	7.01	0.99	12.28	7.55	0.66	2.68
9	0.75	6.61	1.00	11.32	6.44	0.53	2.47
10	1.29	30.23	1.13	59.43	29.42	0.99	59.99
11	0.96	4.45	1.29	11.12	12.09	1.22	2.46

En la Figura 4.7 se observa el ajuste del modelo cinético de primer orden frente a las variables de operación estudiadas. Como se puede apreciar en la Figura 4.7a y b se logra una mayor velocidad de remoción del RN4 al incrementar la dosis de CA en el adsorbedor y al disminuir la concentración del sustrato en la

solución, esto debido a que se favorece la disponibilidad de sitios y/o superficie activa. Por otra parte, el efecto del pH y de la fuerza iónica (Figura 4.7c y d) corroboran lo discutido en secciones precedentes. Sin embargo, el elevado %DD obtenido puede ser un indicativo de la existencia de otros mecanismos envueltos en el proceso de remoción.

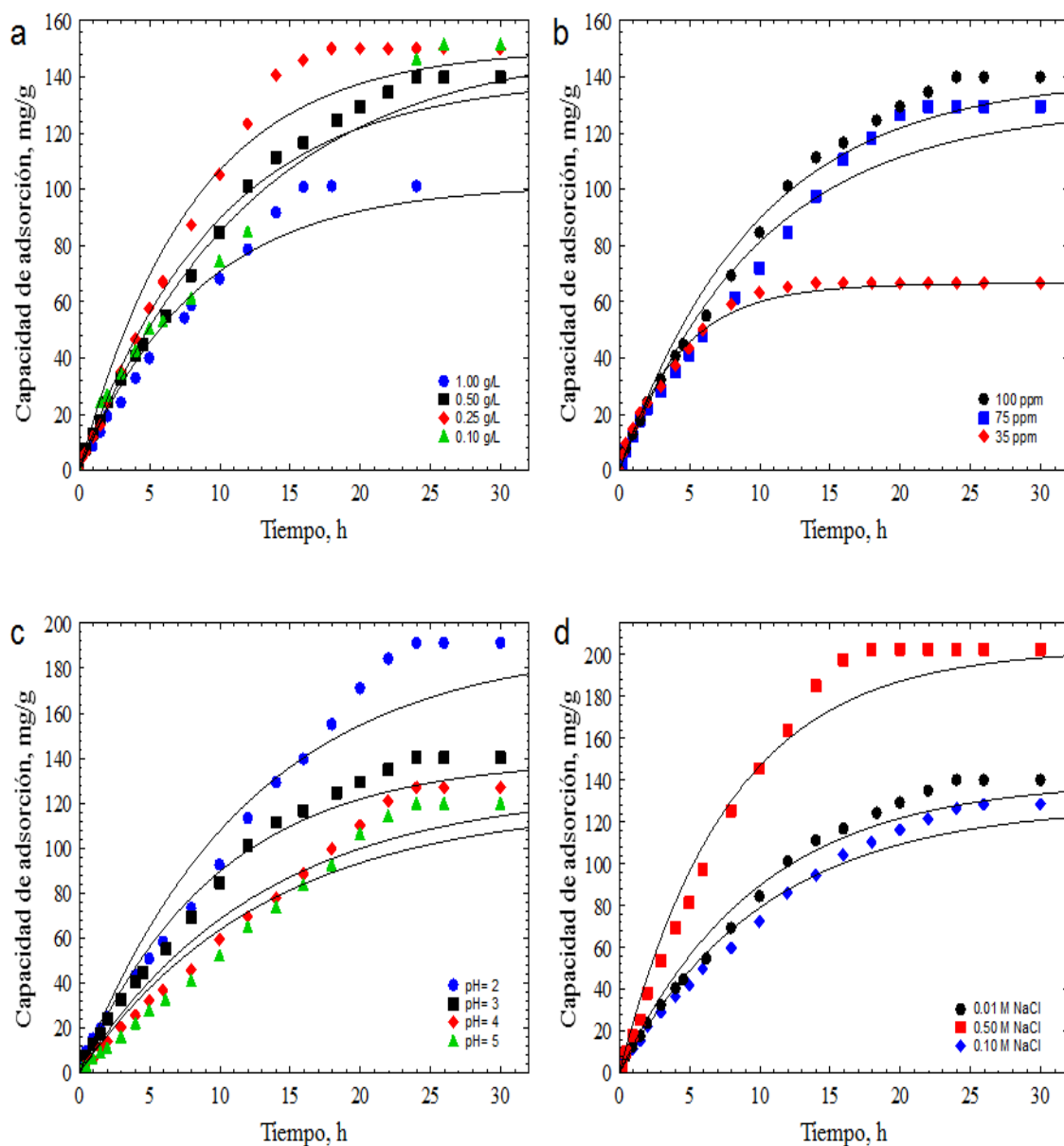


Figura 4.7 Adsorción del RN4 en CA variando a) relación masa-volumen de CA, b) concentración inicial del RN4, c) pH, d) fuerza iónica. Las líneas representan el ajuste con el modelo de primer orden.

4.3.2 Modelo de transporte externo de masa

Dadas las características texturales del CA y morfológicas del RN4 es posible considerar que el proceso de adsorción está ocurriendo por un mecanismo de transporte de masa externo. El modelo de transporte externo de masa (MTE) se desarrolló considerando que la difusión intraparticular es mucho más rápida en comparación al transporte externo de masa, debido a esto no existe un gradiente de concentración dentro de la partícula del adsorbente. El modelo es representado por las siguientes ecuaciones:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -m S k_L (C_A - C_{Ar}) \quad (4.11)$$

$$\frac{m \epsilon_p}{\rho_p} \frac{dC_A}{dt} + m \frac{dq}{dt} = -m S k_L (C_A - C_{Ar}) \quad (4.12)$$

Donde:

C_A = Concentración del RN4 en la solución acuosa, mg/L

C_{Ar} = Concentración del RN4 en la superficie externa de la partícula a $r=R$, mg/L

k_L = Coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida, cm/h

m = Masa del adsorbente, g

S = Área externa por unidad de masa de adsorbente, cm^2/g

V = Volumen de la solución, cm^3

ϵ_p = Fracción hueca de las adsorbente

ρ_p = Densidad del adsorbente, g/L

La ecuación (4.11) indica que la velocidad de decaimiento de la concentración del sustrato en la solución es igual al transporte de masa del adsorbato desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la partícula del adsorbente.

Los términos de la ecuación (4.12) de izquierda a derecha representan: la acumulación del RN4 en los poros del CA, la masa del RN4 adsorbida por el CA y la velocidad de transporte externo de masa.

El sistema de ecuaciones se resuelve usando la siguiente condición inicial a $t = 0$, $C = C_0$ y $C_{Ar} = 0$; y ya que no existe un gradiente de concentración dentro de la partícula del adsorbente se puede decir que existe un equilibrio local entre la concentración del RN4 en la solución dentro del poro y la masa adsorbida sobre la superficie del poro, pudiéndose representar esto por la isoterma de adsorción de la siguiente manera:

$$q=f(C_{Ar}) \quad (4.13)$$

Para el cálculo de ϵ_p y ρ_p se utilizan las siguientes correlaciones:

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1+V_P\rho_s} \quad (4.14)$$

$$\epsilon_p = \frac{V_P}{V_P + 1/\rho_s} \quad (4.15)$$

Donde:

V_P = Volumen de los poros, cm^3/g

ρ_s = Densidad del sólido, g/cm^3

Siendo un valor aceptado de ρ_s para carbón activado granular de $2.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ [53], mismo que se utilizó en esta tesis.

Por otra parte, para el cálculo del área externa de la partícula (S) se supuso una geometría esférica y se utilizó la siguiente correlación [54]:

$$S = \frac{3}{r_P \rho_p} \quad (4.16)$$

Donde:

ρ_p = Densidad de la partícula, g/cm³

r_p = Radio de la partícula, cm

En la Tabla 4.6 se muestra los coeficientes de transporte externo (k_L) para los experimentos y el porcentaje de desviación promedio. Dicho coeficiente fue estimado por ajuste de mínimos cuadrados empleando el software MicroMath Scientist. El MTE presento un porcentaje de desviación global del 7.03 %. En comparación con el modelo cinético de primer orden, el MTE presento un ajuste más preciso de los datos experimentales, lo que sería un primer indicio del fenómeno que controla la velocidad de adsorción del RN4 sobre el CA.

En la Figura 4.8 se presentan las curvas de decaimiento de la concentración del RN4 sobre el CA junto con las predicciones del MTE, es posible apreciar que el ajuste de los datos en la mayoría de los casos es satisfactorio.

Tabla 4.6

**Parámetro del MTE para la adsorción del RN4 en
CA**

No. Exp.	k_L (cm h ⁻¹)		No. Exp.	k_L (cm h ⁻¹)		%DD	No. Exp.	k_L (cm h ⁻¹)		%DD
1	1.62	12.14	5	1.92	13.00		9	0.92	2.45	
2	1.45	2.01	6	6.26	18.25		10	3.53	10.96	
3	1.64	0.50	7	2.08	13.48		11	1.22	1.60	
4	1.12	0.67	8	1.01	2.30					

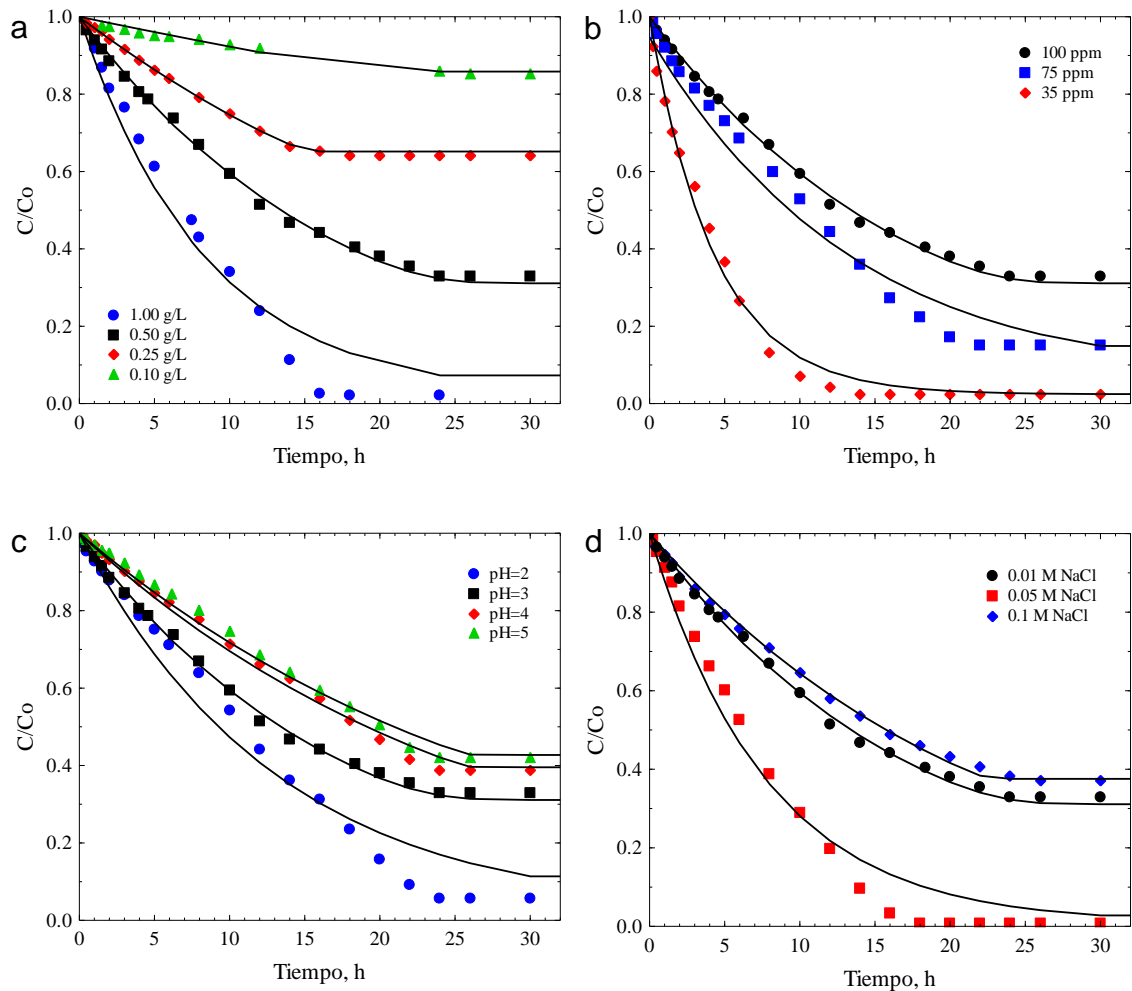


Figura 4.8 Adsorción del RN4 en CA variando a) relación masa-volumen de CA, b) concentración inicial del RN4, c) pH, d) fuerza iónica. Las líneas representan el ajuste con el MTE.

4.3.3 Dependencia de k_1 y k_L con las condiciones de operación

Si bien el correcto ajuste de los datos experimentales por un modelo matemático es un indicativo de los principios que rigen un fenómeno, es necesario evaluar la consistencia de dicho modelo frente a las distintas variables de operación. Con la finalidad de determinar que modelo representa realmente nuestro sistema se analizó el efecto de las condiciones de operación sobre los

parámetros de los modelos que mejor representaron los datos experimentales, es decir los modelos de primer orden y transporte externo.

En la Figura 4.9 se muestra el efecto de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e), obteniendo para el caso del MTE un comportamiento lineal en el cual a menor q_e mayor coeficiente de transporte externo (k_L), es decir a menor q_e la velocidad de adsorción aumenta debido a que la cantidad de sitios disponibles es mayor a los sitios requeridos para la adsorción. Para el caso del modelo de primer orden los valores del coeficiente cinético (k_1) no muestran un comportamiento tan definido para la representación del sistema.

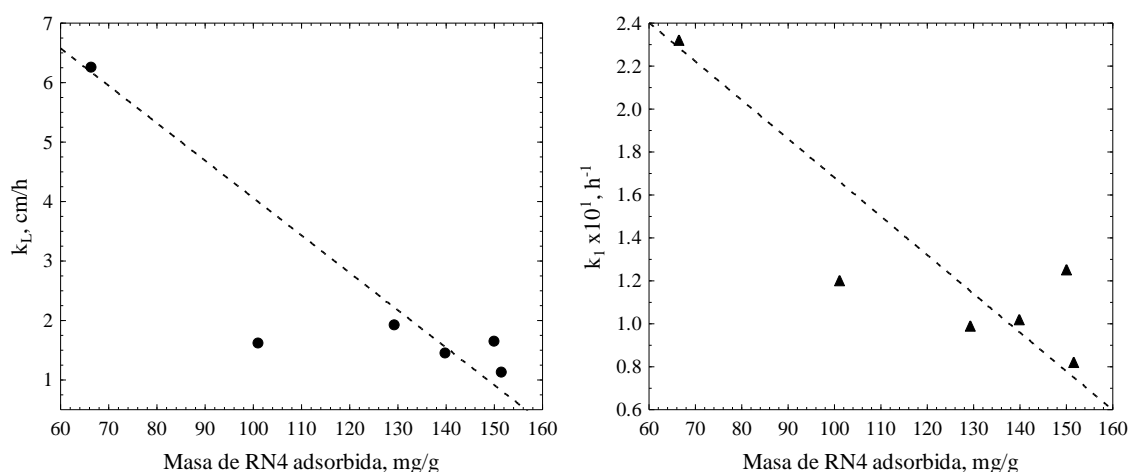


Figura 4.9 Efecto de la capacidad de adsorción sobre los coeficientes de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲).

También se evaluó el efecto del pH de la solución sobre los parámetros cinéticos y de transporte (ver Figura 4.10) la correlación de dichos parámetros con el pH evidenció la disminución en la velocidad de adsorción al incrementar el pH de la solución, este comportamiento es el esperado debido a la naturaleza del CA y a la del RN4 según se discutió en la sección 4.2.1. En el caso del MTE, el

coeficiente k_L presenta un comportamiento acorde con el proceso fisicoquímico, mientras que el parámetro k_1 del modelo de primer orden presentó un decremento en la velocidad de adsorción casi nulo y un incremento desmesurado a pH 3, lo cual no concuerda con lo establecido anteriormente.

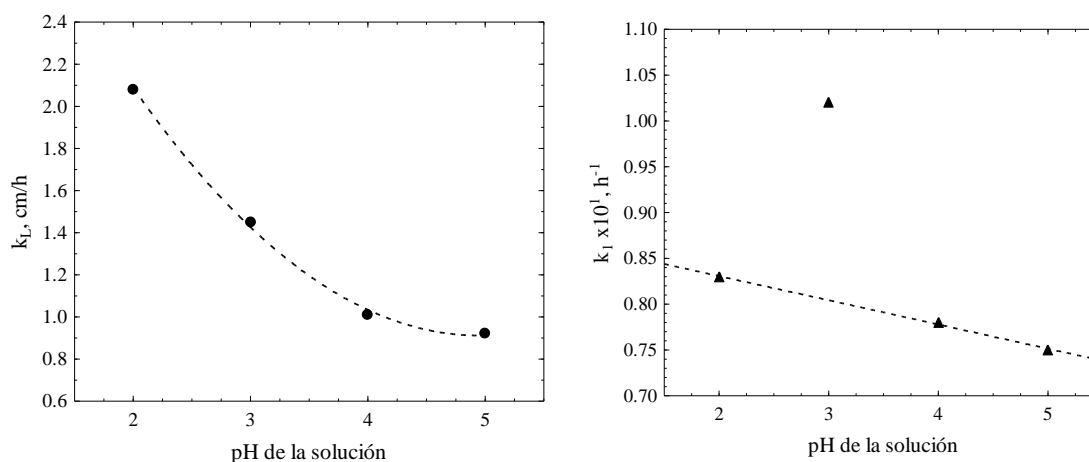


Figura 4.10 Efecto del pH de la solución sobre los parámetros de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲).

Finalmente se evaluó el efecto que tiene la fuerza iónica sobre la velocidad de adsorción (ver Figura 4.11), ambos casos mostraron un máximo a 0.05 M NaCl y una disminución al aumentar la fuerza iónica de 0.05 a 0.10 M NaCl, lo cual corrobora por una parte, la influencia de las interacciones $\pi - \pi$ y $\pi - \text{catión}$ en la adsorción del RN4 sobre CA. Respecto al análisis cinético, se puede concluir que la presencia de especies que propician la estabilización de la nube electrónica de la superficie y del adsorbato conducirá a un incremento de la velocidad de adsorción.

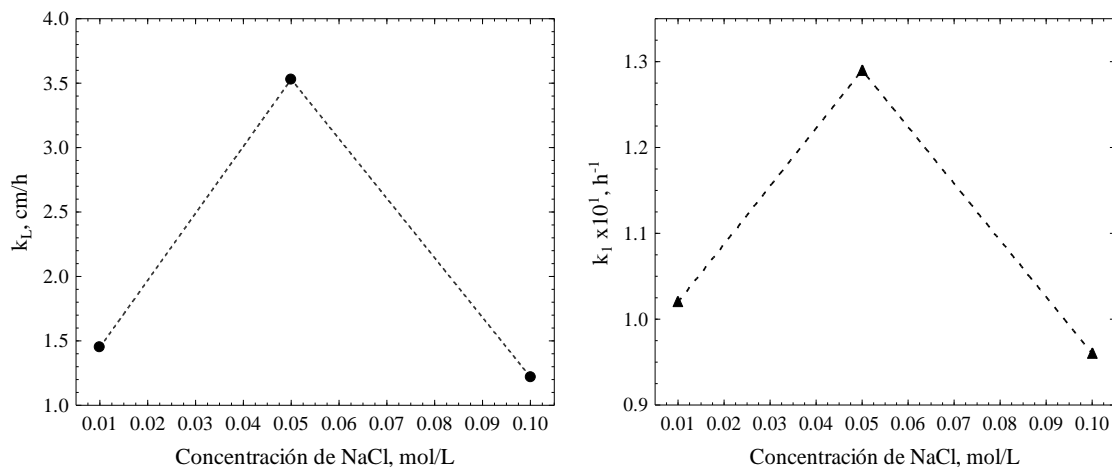


Figura 4.11 Efecto de la fuerza iónica de la solución sobre los coeficientes de los modelos de transporte externo (●) y primer orden (▲).

Con los resultados obtenidos del análisis del comportamiento de los coeficientes k_L y k_1 , se determinó que el MTE además de ajustar mejor los datos experimentales, también interpreta de manera adecuada el proceso cinético de adsorción del RN4 sobre CA.

4.4 Procesos Electroquímicos

Una vez evaluada la potencial aplicación de los RC como material precursor de CA en los procesos de adsorción para la remoción del RN4, se estudió el empleo de este material carbonoso como constituyente de electrodos para procesos electroquímicos, ya que a diferencia de la adsorción este proceso, si es completo, no genera residuos. Para ello se estudiaron los procesos de electro-oxidación anódica y electro-Fenton, los cuales han demostrado buenos resultados en la eliminación de colorantes presentes en solución acuosa [14-17].

4.4.1 Electro-oxidación anódica

La electro-oxidación anódica de un contaminante se lleva a cabo en la superficie del electrodo al aplicar un potencial suficiente para realizar el proceso de degradación, este potencial se denomina potencial de oxidación (POx) y se determina mediante voltamperometría cíclica. En la Figura 4.12 se observan los voltamperogramas cíclicos para un electrodo de grafito grado reactivo (GRx) y un electrodo mixto construido a partir de RC y GRx (50/50 % (p/p)). En ambos casos no se observan POx para el RN4. Además el electrodo mixto (ver inciso b) presenta una mayor resistencia eléctrica lo cual se evidencia por la pronunciada pendiente del voltamperograma [55].

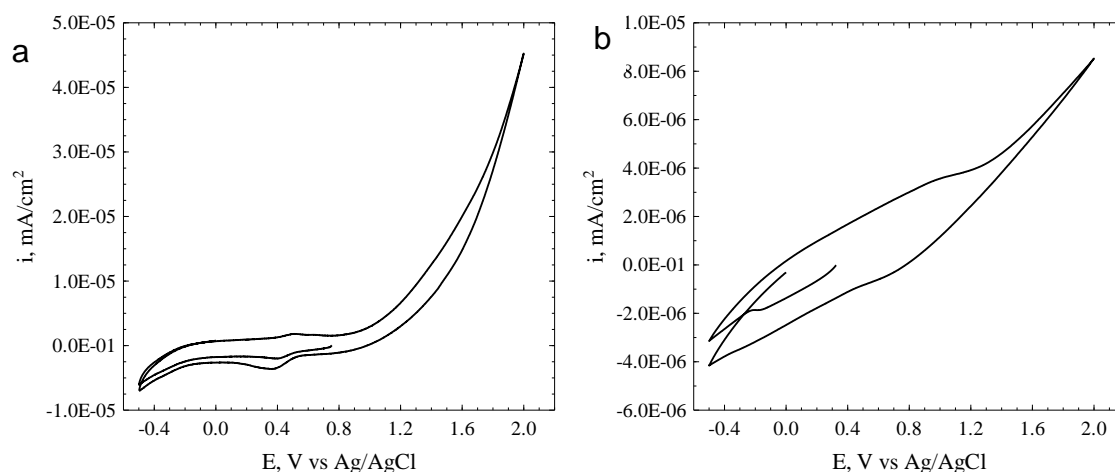


Figura 4.12 Voltamperograma cíclico a) electrodo GRx b) electrodo mixto de RC:GRx (50/50 % (p/p)).

Debido a que no se obtuvo un POx para el RN4 se optó por realizar oxidaciones exhaustivas en las cuales se hace pasar por el sistema una corriente eléctrica elevada suministrando el potencial necesario para propiciar la degradación del colorante.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados de estabilidad los diferentes electrodos probados en el proceso de oxidación exhaustiva. La respuesta de la estabilidad de los electrodos se evaluó de manera visual dándole valores de 0 a 1 según se observaran desprendimientos de los constituyentes del electrodo hacia la solución por un periodo de una hora. Donde 0 es la destrucción del electrodo y 1 es la integridad del mismo sin alterar.

Por otra parte, la eficiencia de los electrodos se determinó en función del porcentaje de degradación (%DE) del RN4 alcanzado durante una hora de tratamiento, dicho valor se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\%DE = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (4.16)$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial, mg/L

C = Concentración final, mg/L

Para los primeros tres electrodos (electrodos 10A-30A) se varió la composición obteniendo la estabilidad deseada, sin embargo ninguno alcanzó un %DE significativo para el RN4 (< 1 %) usando una corriente de 0.705 mA cm⁻², debido a la resistencia eléctrica que presentaron no fue posible probar corrientes mayores.

Otros electrodos fueron probados variando las cantidades de nafion, aceite y metanol para disminuir su resistencia eléctrica (electrodos 40A-70A) observando una pérdida considerable en la estabilidad del electrodo, atribuyendo esto a la falta de material aglomerante a la mezcla.

Finalmente se disminuyó la resistencia eléctrica de los electrodos aumentando la cantidad de grafito empleada para su fabricación (electrodos 80A-90A), este decremento en la resistencia eléctrica no fue la suficiente debido a que no se obtuvieron resultados de %DE.

Tabla 4.7

**Componentes y estabilidad de los EPC modificados con RC
(Oxidación exhaustiva durante 1 hora)**

EPC	Composición	Nafion (ml)	Aceite (ml)	Metanol (ml)	Contacto eléctrico	Estabilidad
10A	0.75g 50/50 RC:GRx	0.2	0.7	2	Grafito	1
20A	0.75g 50/50 PRC:GRx	0.2	0.7	2	Grafito	1
30A	0.75g 50/50 RC:GCm	0.2	0.7	2	Grafito	1
40A	0.75g 50/50 RC:GRx	0.25	0.25	2	Grafito	0
50A	0.75g 50/50 RC:GRx	0.25	0.25	0	Grafito	0
60A	0.75g 50/50 RC:GRx	0	0.5	0	Grafito	0
70A	0.75g 50/50 RC:GRx	0.5	0	2	Grafito	0
80A	0.75g 30/70 RC:GRx	0.2	0.7	2	Grafito	1
90A	0.75g 30/70 RC:GCm	0.2	0.7	2	Grafito	1

- Residuos de café con polipirrol (PRC), Grafito comercial (GCm)

Estos resultados demuestran que los EPC modificados con RC no logran oxidar el RN4 por lo que es necesario un agente oxidante superior, como el radical hidroxilo (OH[•]), los cuales se pueden obtener mediante el proceso de electro-Fenton

4.4.2 Electro-Fenton

El proceso de electro-Fenton se centra en la generación de H_2O_2 en la superficie del cátodo para así llevar a cabo la reacción Fenton y producir radicales OH^\bullet (sección 2.3.2). Diversos autores han investigado el rendimiento de electrodos carbonosos en el proceso de electro-Fenton encontrando elevadas tasas de degradación [14-16] por esta razón, se evaluó esta vía como alternativa en la degradación del RN_4 , empleando una mezcla de grafito, RC y CA. En la Tabla 4.8 se presentan los componentes de los electrodos empleados para las pruebas de electro-Fenton.

Tabla 4.8
Componentes de los EPC modificados con RC
(Electro-Fenton)

EPC	Composición	Nafion (ml)	Aceite (ml)	Metanol (ml)	Contacto eléctrico
1EF	1g GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
2EF	1g 50/50 RC:GCm	0.266	0.933	2.66	Platino
3EF	1g 50/50 RC:GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
4EF	1g 30/70 RC:GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
5EF	1g 30/70 RC:GRx	0.266	0.6	2.66	Platino
6*EF	1g 30/70 RC:GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
7EF	1g 30/70 CA:GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
8EF	1g 50/50 CA:GRx	0.266	0.933	2.66	Platino
9EF	1g 30/70 CA:GRx	1.1	0	2.66	Cobre
10EF	1g 30/70 CA:GRx	0.4	0.933	2.66	Cobre
11EF	1g 30/70 CA:GRx	0.5	0.933	2.66	Cobre
12EF	1g 30/70 CA:GRx	0.6	0.933	2.66	Cobre
13EF	1g 30/70 CA:GRx	0.266	0.933	2.66	Cobre
14EF	1g 30/70 CA:GRx	0.266	0.8	2.66	Cobre
15EF	1g 30/70 CA:GRx	0.266	1	2.66	Cobre
16EF	1g 30/70 CA:GRx	0.266	1.2	2.66	Cobre

*indica un pretratamiento en el cual se oxida la superficie del electrodo
- Electrodo de papel elaborado con residuos de café PR

La estabilidad y tasa de degradación (%DE) de los electrodos sintetizados (ver Tabla 4.8) se evaluó según lo descrito en la sección 4.4.1, los resultados presentados en la Tabla 10 revelaron que la adición de CA a los electrodos no altera significativamente las variables evaluadas. Por otra parte, antes de someter los electrodos al flujo de corriente se dejaron en contacto con una solución que contenía RN4, con el propósito de determinar la contribución por adsorción, los resultados revelaron que la contribución adsortiva, en todos los casos, fue menor al 1%. A continuación se presenta un análisis detallado por subgrupos de electrodos.

El electrodo 1EF elaborado con GRx obtuvo un %DE del 31.08 %. Por otra parte, en los electrodos 2EF al 4EF se sintetizaron a partir de mezclas de GRx o GCm con RC, observando en general una disminución en el %DE al utilizar RC, esto se debe a que los materiales aislantes, como los RC, pueden actuar como agentes dispersantes de electrones, repercutiendo esto en la producción de H₂O₂ [56]. Por otra parte, el empleo de GCm condujo a su vez a un decremento en el %DE, esto debido a que este material cuenta con un mayor número de impurezas y por ende, la dispersión de electrones se vio favorecida, conduciendo esto al abatimiento en la producción de H₂O₂. Por otra parte, el incrementó a la cantidad de GRx, promovió un aumento del %DE, lo cual se puede atribuir al mejor aprovechamiento de la corriente eléctrica.

En base con los resultados obtenidos con el electrodo 4EF, se probaron diversas modificaciones a los constituyentes del electrodo (electrodos 5EF y 6EF). Para el electrodo 5EF se empleó un cantidad de aceite menor, logrando un %DE mayor debido al decremento en la resistencia eléctrica, sin embargo, la

estabilidad del mismo disminuyó. Por otra parte, el electrodo 6EF fue activado mediante un tratamiento oxidativo con radicales OH^\bullet , los resultados revelaron un incremento de 1.54 veces con respecto del electrodo 4EF. Este incremento se asoció con el aumento de grupos oxigenados en la superficie del material.

Con el objetivo de favorecer el flujo de electrones en los electrodos se reemplazó los RC por CA (electrodos 7EF y 8EF), obteniendo un %DE casi dos veces mayor al alcanzado con el electrodo 4EF y un %DE similar al obtenido con el electrodo 1EF, este resultado reveló la capacidad conductora del CA.

Finalmente, debido a que el uso de platino como contacto eléctrico tiene un alto costo monetario (5.17 \$/cm), se estudió el empleo de un contacto eléctrico más económico como es el cobre, el cual es 738.6 veces más barato (0.007 \$/cm) y cuenta con una buena conductividad eléctrica ($\text{Cu} = 57.97 \times 10^6 \text{ S/m}$, $\text{Pt} = 9.26 \times 10^6 \text{ S/m}$) (ver Tabla 4.8 y 4.9, electrodos 9EF-16EF). Sin embargo, los resultados revelaron que aun cuando se varió la concentración de los constituyentes (aceite: 9 EF, 14 al 16EF; Nafion: 10 al 12EF) los electrodos perdieron su estabilidad demostrada con anterioridad, ya que se requirieron potenciales mayores para alcanzar a la corriente deseada, conduciendo ello a una destrucción térmica del cátodo. En estos casos el %DE no fue evaluado.

Tabla 4.9

Estabilidad y porcentaje de degradación de los EPC modificados con residuos de café (Electro-Fenton)

EPC	Estabilidad	%DE	EPC	Estabilidad	%DE
1EF	0.7	31.08	9EF	0	-
2EF	0.7	10.43	10EF	0	-
3EF	0.7	13.59	11EF	0	-
4EF	0.7	16.58	12EF	0	-
5EF	0.5	18.3	13EF	0	-
6*EF	0.7	25.6	14EF	0	-
7EF	0.7	31.12	15EF	0	-
8EF	0.7	31.03	16EF	0	-

Con base en los resultados anteriores se eligieron los tres mejores electrodos para evaluar su rendimiento llevar al cabo de 4 horas, tiempo en el cual un proceso de esta naturaleza se sigue considerando rentable. En la Figura 4.13 se muestra el %DE en función del tiempo. Los %DE para los electrodos 1EF, 7EF y 8EF tras 4 horas de tratamiento fueron 66.0, 72.2 y 68.7 %, respectivamente. Estos resultados corroboraron que la adición del CA sintetizado a partir de RC, si bien no altera el %DE, puede potenciar la aplicación económica de esta tecnología.

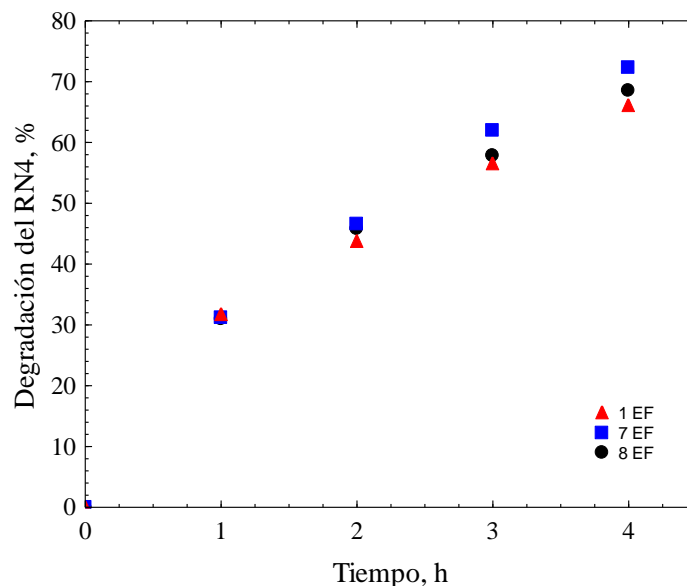


Figura 4.13 Degradación del RN4 por electro-Fenton a las 4 horas.

4.5 Comparativa entre procesos

El CA sintetizado a partir de los RC demostró ser un buen adsorbente para el RN4 logrando una capacidad máxima de adsorción de 148 mg/g a pH 3. Además el empleo de este CA como agente modificador de los EPC para el proceso de electro-Fenton mostro un %DE de 72.2 % tras cuatro horas de tratamiento.

En ambos casos el RN4 es eliminado de la solución acuosa, sin embargo, las implicaciones económicas de ambos procesos son muy distintas entre sí. Por ello y considerando únicamente el costo de los materiales principales (CA= 0.06 \$/g y GRx= 39.9 \$/g) se analizó el rendimiento de ambos procesos para tratar una solución acuosa que contiene inicialmente 100 mg/L de RN4y a la cual se le quiere eliminar el 75 % del contaminante.

En el caso del proceso electro-Fenton, el %DE solicitado se alcanza en 4.6 horas, si se emplea para ello una relación de 5g/L (masa del electrodo/volumen de solución) de un electrodo constituido de una mezcla 50/50 de CA/GRx (electrodo 8EF) dicha relación representa un costo de 19.98 \$/g. Por otra parte, el proceso de adsorción alcanza la misma tasa de eliminación en un término de 12 horas, si se considera una relación de 1 g/L, lo que representa un costo de 0.06 \$/g. Los tiempos se determinaron utilizando el MTE para el proceso de adsorción y un modelo de primer orden (ecuación (4.17)) para el proceso electro-Fenton (Figura 4.14).

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad (4.17)$$

Donde:

C= Concentración a tiempo t, mg/L

C₀= Concentración inicial, mg/L

k₁= Coeficiente cinético de primer orden, h⁻¹

t= Tiempo, h

Con el cual se obtuvieron un valor k₁ de 0.303 h⁻¹ y %DD del 3.44%.

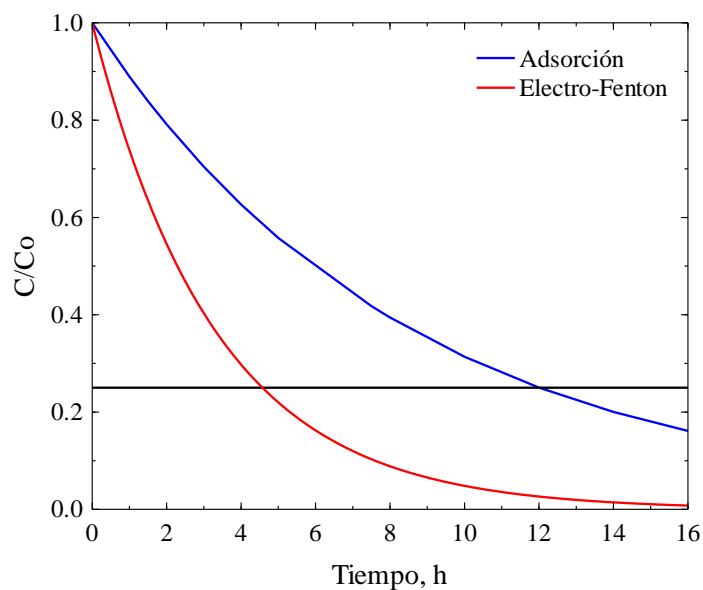


Figura 4.14 Eliminación del 75% del RN4 en solución acuosa mediante el proceso de adsorción y electro-Fenton.

En conclusión, si bien el proceso electro-Fenton requiere menos tiempo para alcanzar el %DE solicitado, los costos asociados al material son muy elevados, con respecto al proceso de adsorción, por tanto y desde una perspectiva de costo de material de partida la adsorción es más rentable.

Capítulo 5

Conclusiones

La caracterización textural del carbón activado (CA) obtenido a partir de los residuos de café (RC) reveló que tras el proceso de activación se obtuvo un material mesoporoso con un área superficial específica de $1280 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otra parte, se demostró la naturaleza ácida del CA, pues se evidencio una concentración cuatro veces mayor de este tipo de sitios activos con respecto de los sitios básicos, esta información se vio corroborada con el valor obtenido del punto de carga cero, el cual fue de 3.9.

La capacidad de adsorción del ácido carmínico (RN4) sobre el CA sintetizado a partir de RC es función del pH de la solución, decreciendo la misma conforme se incrementó el pH, este comportamiento se asoció con la presencia de interacciones electrostáticas entre el CA y el RN4. Por otra parte, los experimentos realizados a distintas fuerzas iónicas de la solución corroboraron la presencia de interacciones dispersivas del tipo $\pi - \pi$. Por tanto los mecanismos fisicoquímicos que gobiernan el proceso de adsorción del RN4 sobre el CA son las interacciones dispersivas del tipo $\pi - \pi$ y las electrostáticas.

Los datos del equilibrio de adsorción fueron interpretados por los modelos de las isothermas de Freundlich y Langmuir, encontrando que este último es el que mejor describe los datos experimentales al presentar un menor porcentaje de desviación. Por consiguiente se encontró que el CA presenta una capacidad máxima de adsorción del RN4 de 148 mg/g a pH 3, una fuerza iónica de 0.01 M NaCl y 25 °C.

El modelo cinético de primer orden ajustó satisfactoriamente los datos de la masa de RN4 adsorbida en función del tiempo. Sin embargo, el comportamiento presentado por la constante cinética (k_1) bajo las distintas variables de operación indica que la velocidad global de adsorción no es controlada por una reacción del adsorbato con un sitio activo.

El modelo de transferencia de masa por transporte externo que considera que la velocidad de adsorción es controlada por la difusión del soluto desde el seno de la solución hasta la superficie externa del adsorbente predijo satisfactoriamente las curvas de decaimiento de la concentración de RN4 a diferentes condiciones experimentales. Además, el comportamiento del coeficiente de transporte externo (k_L) frente a las diversas variables de operación demostró consistencia fenomenológica. Por tanto, el mecanismo de transporte que representa mejor el proceso de adsorción es el transporte externo de masa.

La inserción de RC en los electrodos de pasta de carbón sintetizados en una mezcla con grafito para el proceso de electro-oxidación anódica no favoreció la degradación del RN4, lo que indica que los electrodos sintetizados, bajo las condiciones de operación empleadas, no cuentan con el suficiente potencial de

oxidación para degradar el colorante. Por otra parte, la inserción de dicho residuo en los electrodos empleados en el proceso electro-Fenton revelaron que el RC actúa como agente dispersante de electrones pues disminuye la tasa de degradación del RN4. No obstante, la presencia de CA obtenido a partir de los RC en dichos electrodos no altera el porcentaje de degradación del contaminante, aun estando a una relación 1:1 con el grafito, lo que indica la capacidad conductora de dicho CA, obteniendo porcentajes de degradación del 72 % tras cuatro horas de tratamiento.

Con base a lo anterior, se concluye de manera general que la revalorización de los RC como agente precursor de carbones activados empleados en la remoción del colorante RN4 tiene una potencial aplicación en los procesos fisicoquímicos de adsorción y degradación por electro-Fenton.

Bibliografía

- [1] H. Chaudhuri, S. Dash, S. Ghorai, S. Pal, A. Sarkar, "SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 157–166.
- [2] A. Sivakumar, B. Murugesan, A. Loganathan, P. Sivakumar, "A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 2300–2306.
- [3] E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review", *Applied Catalysis B:Environmental* 166–167 (2015) 603–643.
- [4] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review", *Sustainable Materials and Technologies* 9 (2016) 10-40.
- [5] Barrera Díaz, Carlos Eduardo, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. México D.F.: Reverté, 2014. ISBN: 978-607-7815-13-6.
- [6] J. Estrada, "Electrodos de pasta de carbón modificados con residuos de café para cuantificar metales pesados en solución acuosa", Tesis M.C. Procesos Sustentables, UANL, FCQ, 2012.
- [7] M. L. Díaz de León Garza, "Determinación de las condiciones óptimas para la producción de carbón activado granular a partir de residuos de café para la eliminación de fenol en solución acuosa", Tesis M. C. Procesos Sustentables, UANL, FCQ, 2014.
- [8] G. Atun, G. Hisarli, "Adsorption of carminic acid, a dye onto glass powder", *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 241–249.

- [9] G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, A. Ch. Mitropoulos, "Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach", *Chemical Engineering Journal* 189– 190 (2012) 148–159.
- [10] L.D. Fiorentin, D.E.G. Trigueros, A.N. Modenes, F.R. Espinoza-Quinones, N.C. Pereira, S.T.D. Barros, O.A.A. Santos, "Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modelling", *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 68–77.
- [11] Y. Safa, H. N. Bhatti, "Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents", *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 2566–2574.
- [12] J. Georgin, G. L. Dotto, M. A. Mazutti, E. L. Foletto, "Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 266-275.
- [13] A. A. Peláez Cid, A. M. Herrera González, M. Salazar Villanueva, A. Bautista Hernández, "Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization", *Journal of Environmental Management* 181 (2016) 269-278.
- [14] A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J. M. Peralta-Hernández, S. Gutiérrez-Granados, E. Brillas, "Application of anodic oxidation, electro Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye", *Electrochimica Acta* 206 (2016) 307–316.
- [15] A. El-Ghenymy, F. Centellas, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, J. A. Garrido, I. Sirés, E. Brillas, "Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye", *Electrochimica Acta* 182 (2015) 247–256.
- [16] V.M. Vasconcelos, C. Ponce-de-León, J.L. Nava, M.R.V. Lanza, "Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro Fenton and by combining anodic oxidation–electro-Fenton in a filter press flow cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 765 (2016) 179–187.
- [17] D. Stergiopoulos, K. Dermentzis, P. Giannakoudakis, S. Sotiropoulos, "Electrochemical decolorization and removal of indigo carmine textile dye from wastewater", *Global Nest Journal* (2014).

- [18] Instituto Boliviano de Comercio Exterior, "Perfil de Mercado Colorantes Naturales Cochinilla", 2009. (Disponible en: http://ibce.org.bo/images/estudios_mercado/perfil_colorantes_naturales_cochinilla_CB02.pdf. Consultado el: 12 de febrero de 2015).
- [19] V. C. Ortega, "Comparación del rendimiento del ácido carmínico entre dos procesos de deshidratación de la cochinilla de tunas cultivadas en guano", Tesis Lic. Bioquímico farmacéutico, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Bioquímica y Farmacia, 2011.
- [20] F. Samari, B. Hemmateenejad, M. Shamsipur, "Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit juices by second order calibration of the absorbance spectra-pH data matrices coupled with standard addition method", *Analytica Chimica Acta* 667 (2010) 49–56.
- [21] J. P. Rasimas, K. A. Berglund, G. J. Blanchard, "A Molecular Lock-and-Key Approach To Detecting Solution Phase Self-Assembly. A Fluorescence and Absorption Study of Carminic Acid in Aqueous Glucose Solutions", *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 7220-7229.
- [22] D. L. Postai, C. A. Demarchi, F. Zanatta, D. C. Cipriani Melo, C. A. Rodrigues, "Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent", *Alexandria Engineering Journal* 55 (2016) 1713-1723.
- [23] Geankoplis, Christie J., *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. México: Continental 3° Edición, 1998, ISBN: 9682613167.
- [24] D. Luna, A. González, M. Gordon, N. Martín, "Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco", *ContactoS* 64 (2007) 39-48.
- [25] W. T. Mook, M. K. Aroua, G. Issabayeva, "Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 36–46.
- [26] C. Cameselle, M. Pazos, M. A. Sanromán, "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up", *Chemosphere* 60 (2005) 1080–1086.
- [27] M. A. Sanromán, M. Pazos, M. T. Ricart, C. Cameselle, "Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current", *Engineering Geology* 77 (2005) 253–261.
- [28] P. Kariyajanavar, N. Jogttappa, and Y. A. Nayaka, "Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method", *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 952–961.

- [29] R. N. Adams, "Carbon paste electrodes", *Analytical Chemistry* 30 (1958) 1576.
- [30] M. B. Gholivand, L. Mohammadi-Behzad, G. Paimard, K. Gholivand, A. A. Ebrahimi Valmoozi, "Electrochemical characterization of some bisphosphoramidates spiked carbon paste electrodes and their applications in DNA sensing", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 742 (2015) 62–69.
- [31] M. Amiri, Z. Pakdel, A. Bezaatpour, S. Shahrokhian, "Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube", *Bioelectrochemistry* 81 (2011) 81–85.
- [32] Cámara de Diputados H. Congreso de la Unión, "El mercado del café en México", 2001.
- [33] Organización Internacional del Café, "Informe del mercado de café Marzo 2015", 2015.
- [34] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira, "The chemical composition of exhausted coffee waste", *Industrial Crops and Products* 50 (2013) 423– 429.
- [35] L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves, S. D. F. Rocha, "Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters", *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 507-512.
- [36] M. A. Ahmad, N. K. Rahman, "Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon", *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 154–161.
- [37] V. Boonamnuyvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul, "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay", *Separation and Purification Technology* 35 (2004) 11–22.
- [38] N. Azouaou, Z. Sadaoui, a. Djaafri, and H. Mokaddem, "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 126–134.
- [39] F. Shakeel, N. Haq, F. K. Alanazi, I. A. Alsarra, "Polymeric solid self-nanoemulsifying drug delivery system of glibenclamide using coffee husk as a low cost biosorbent", *Powder Technology* 256 (2014) 352–360.

- [40] E. U. Politecnica, U. Sevilla, "Manual del carbón activado" (Disponible en: <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>. Consultado el: 15 de agosto de 2016).
- [41] J. S. Mattson, H. B. Mark Jr., M. D. Malbin, W. J. Weber Jr., J. C. Crittenden, "Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols", *Journal of Colloid and Interface Science* 31 (1969).
- [42] J. A. McElroy, "Adsorption of substituted aromatic compounds by activated carbon: a mechanistic approach to quantitative structure activity relationships", Tesis M. en Ingeniería, University of Florida, 2005.
- [43] Yang, Ralph, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New Jersey USA: John Wiley & Sons, 2003. ISBN: 0-471-29741-0.
- [44] R. Leyva Ramos, "Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida, en Sólidos Porosos. Caracterización y Aplicaciones", Ediciones Uniandes (2007) 155-207.
- [45] Bailey, Philip S., *Química orgánica: conceptos y aplicaciones*. México D.F.: Prentice Hall, 1998. ISBN: 978-970-1701-20-1.
- [46] Claramunt Vallespi, Rosa Ma., *Principales compuestos químicos*. Madrid : S UNED, 2013. ISBN: 978-84-362-6827-0.
- [47] L. R. Radovic, C. Moreno-Castillo, J. Rivera-Utrilla, "Carbon materials as adsorbent in aqueous solutions", *Chemistry and Physics of Carbon* 27 (2000) 227-405.
- [48] C. A. Başar, "Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot", *Journal of Hazardous Materials B135* (2006) 232–241.
- [49] I. A. W. Tan, B. H. Hameed, A. L. Ahmad, "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon", *Chemical Engineering Journal* 127 (2007) 111–119.
- [50] C. Namasivayam, D. Kavitha, "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste", *Dyes and Pigments* 54 (2002) 47–58.
- [51] C. F. Rivas, O. Núñez, F. Longaria, L. Gonzalez, "Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃", *Saber, Universidad de Venezuela* 26 (2014) 43-49.

- [52] J. N. Nsami, J. K. Mbadcam, "The adsorption efficiency of chemically prepared activated carbon from cola nut shells by ZnCl_2 on methylene blue", *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
- [53] R. Ocampo Pérez, "Modelado de las cinéticas de adsorción y aplicación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa", Tesis S.D. en Ingeniería Química, UASLP, FCQ, 2011.
- [54] Worch, Eckhard, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Technical University Dresden, Germany: Walter de Gruyter, 2012. ISBN: 978-311-0240-23-8.
- [55] A. Baeza Reyes, "Principios de electroquímica" (Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf. Consultado el: 20 de agosto de 2016).
- [56] A. Solano Peralta, "Propiedades eléctricas de sólidos", (Disponible en: http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/inorganica/profes/asp/apuntes/prop_elect_sol.pdf. Consultado el 21 de agosto de 2016).

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Andrés Iván Pérez Briones

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con
Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: REVALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ
PARA LA ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO
EN SOLUCIÓN ACUOSA

Campo de Estudio: Biosorción

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 10 de Febrero de 1992. Hijo de Víctor Hugo Pérez Rivera y Carmen Julia Briones Hernández.

Educación: Licenciado en Ingeniería Química, graduado de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L en 2014.